

Série A, N° 3945

N° d'ordre 4796

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph DAOU

1^{ère} THÈSE : "CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES
LANTHANIDES-HYDROGÈNE. ÉTUDE DE LA RÉSIS-
TIVITÉ DE CES SYSTÈMES".

2^{ème} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le **18 JUIN 1962**, devant la Commission d'Examen

M. PASCAL....	Président
Mlle CAUCHOIS	} Examineurs
M. BENARD...	

Série A, N° 3945

N° d'ordre 4796

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph DAOU

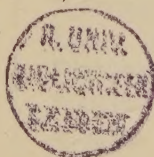
1^{ère} THÈSE : "CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES
LANTHANIDES-HYDROGÈNE. ÉTUDE DE LA RÉSI-
TIVITÉ DE CES SYSTÈMES".

2^{ème} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

, devant la Commission d'Examen

M. PASCAL....	Président
Mlle CAUCHOIS	} Examineurs
M. BENARD...	



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	DESTOUCHES ...	T	Théories physiques.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie générale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.	J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CHOQUET	T	Th. des fonct. et Topologie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
Mlle COUSIN ..	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
P. DRACH	T	Zoologie.	BÉNARD	T	Chimie Minérale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).	ULRICH	T	Physiologie végét.
LUCAS	T	Recherches physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
M. MORAND ...	T	Physique Enseignement.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DANJON	T	Astronomie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
EICHHORN	T	Botanique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
Mlle CAUCHOIS.	T	Chimie physique.	E. ROCH	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUÉLET	T	Chimie organique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JUNG	T	Pétrographie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.

M. LÉVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
 Mme CHAIX ... T Chimie biologique.
 Mme HUREL-PY Biologie végétale (P.C.B.).
 PIAUX T Chimie (M.P.C.).
 BRUN T Mécan. théorique des Fluides.
 LEDERER T Chimie biologique.
 Mme DUBREIL.. T Mathématiques (Agrég.)
 Mme LELONG .. T Mathématiques (E.N.S.).
 BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
 COTTE T Physique électricité.
 J.-E. DUBOIS .. T Chimie organique.
 LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
 André MICHEL . T Chimie minérale (Orsay).
 OLMER T Energétique général.
 ROUAULT T Electricité (Orsay).
 GAUTHIER T Mécanique appliquée.
 BARCHEWITZ .. T Chimie physique.
 BROSSSEL T Physique atomique.
 BUSER Physiologie comparée.
 CAMUS Physiologie Vég. B.M.P.V.
 CASTAING T Physique (Orsay).
 CURIEN T Minéralogie et Cristallogr.
 MOYSE T Physiologie végét. (Orsay).
 NOIROT Evolution des Etres organ.
 PANNETIER T Chimie générale (Orsay).
 POSSOMPES T Zoologie.
 PULLMANN T Chimie théorique.
 TEILLAC T Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
 TONNELAT Biologie physico-chimique.
 VILLE T Econométrie.
 WILLEMART ... Chimie (P.C.B.).
 DODÉ T Chimie (Orsay).
 FREYMANN T Recherches physiques.
 GUINOCHET T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
 ROLLET T Chimie (P.C.B.).
 Mlle JOSIEN T Chimie S.P.C.N.
 CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
 ARNOULT T Electronique (Orsay).
 CHAPELLE T Physique (Orsay).
 DELANGE T Mathématiques (Orsay).
 DENY T Mathématiques gén. (Orsay).
 GERMAIN T Mécanique théorique des fluides.
 G. LUCAS T Géologie.
 ALLARD T Chimie physique.
 BERTHELOT T Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
 BRICART T Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
 M^{me} ALBE-FESSARD Psychophysiologie.
 FRIEDEL Physique des solides (Orsay).
 M. JULIA Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
 LENDER T Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
 MAGAT Physico-chimie des rayonnements.
 Mlle QUINTIN .. T Electrochimie.

MONOD T Chimie du Métabolisme.
 BENOIT T Physiologie animale (Orsay).
 DE POSSEL T Analyse numérique.
 CHARLOT T Chimie analytique.
 HAISSINSKY T Radiochimie.
 LEMÉE T Physiologie Vég. B.M.P.V. (Orsay).
 GUÉRIN T Chimie M.P.C. (Orsay).
 M. CHATELET .. Chimie (P.C.B.).
 JEAN Physiologie nucléaire (Orsay).
 MATTTLER T Physique (S.P.C.N.).
 Louis MICHEL.. Phys. théor. des Htes Energ. (Orsay).
 BERGÉRARD Zoologie (Orsay).
 BERTEIN Electronique (Orsay).
 BOUSSIÈRES Chimie des radioéléments (Orsay).
 M^{me} COUTURE .. Thermodynamique et Mécanique physique.
 ELLENBERGER .. Géologie appli. sur le terr.
 FRANC Biologie animale (P.C.B.).
 SCHNELL Botanique tropicale (Orsay).
 STOLKOWSKI ... Physiologie générale.
 ACHER Chimie biologique (Orsay).
 BAUDOIN Biologie animale P.C.B.
 BEAUMONT Biologie animale S.P.C.N.
 BLAMONT Géophysique Ionosphère.
 BOURREAU Botanique.
 D. CURIE Physique (M.G.P.).
 DURAND-DELGA. Géologie.
 FRÉON Chimie organique (Orsay).
 HELLER Physiologie végétale.
 TORTRAT Calcul des probabilités.
 CAILLEUX Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN T Physique (S.P.C.N.).
 DAUDEL T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
 Mlle FOURCROY. Biologie végétale (S.P.C.N.).
 Mme CHOQUET-BRUHAT T Mécan. analytique et Mécan. céleste.
 Mlle VEIL Physiologie générale.
 LWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK T Mécanique physique et expérimentale.
 LACOMBE T Métallur. des métaux nucl.
 BROCHARD T Physique (P.C.B.) (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR T Math. (M.P.C.) (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIRE Géographie phys. et Géol. dynamique.
 COMOLET Mécanique des Fluides.
 CORABŒUF Physiologie animale.
 DELLOUE Physique de l'exosphère.
 GORENFLOT Botanique II (Orsay).
 HOUILLON Biologie animale P.C.B.
 JULLIEN J. Chimie P.C.B.
 MALGRANGE ... Tech. math. de la Physique.
 OLIVIER Anthropologie.
 NOZERAN T Botanique II (Orsay).
 BLANC-LAPIERRE. Physique E.N.S. (Orsay).

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique. Je prie respectueusement Mademoiselle Cauchois, Professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu m'accueillir dans le Laboratoire qu'elle dirige, de trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Je présente à Monsieur le Professeur Pascal, Membre de l'Institut, mes respectueux remerciements pour avoir accepté de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Benard, Professeur à la Sorbonne, pour l'attention bienveillante qu'il a accordée à mon travail et pour ses conseils appréciés.

Monsieur Viallard, Maître de Conférences Adjoint, Directeur de recherches au C.N.R.S., m'a proposé le sujet de cette étude et en a suivi le développement. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me donner.

Monsieur Friedel, Professeur à la Sorbonne et Monsieur De Gennes, ont bien voulu discuter de quelques points concernant mon travail, je tiens à les en remercier.

Enfin, je tiens à dire combien j'apprécie la sympathie que m'ont témoignée mes camarades depuis mon entrée au Laboratoire, et la chaude amitié que j'ai trouvée auprès de mes collègues du service.

VERBA ET ACTA

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

1895

1896

1897

1898

1899

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

INTRODUCTION

L'objet de cette étude est de déterminer les conditions de mise en œuvre d'un système de gestion de la qualité (SGQ) dans une entreprise industrielle.

Le SGQ est un ensemble de processus et de procédures visant à améliorer la qualité des produits et des services.

Le SGQ est un processus continu qui nécessite une mise à jour constante.

Le SGQ est un processus qui nécessite une implication de tous les acteurs de l'entreprise.

Le SGQ est un processus qui nécessite une communication efficace.

Le SGQ est un processus qui nécessite une formation adéquate.

REVISED 2011 A

2011/10/25 A

INTRODUCTION

L'objet de cette étude porte sur les variations de la résistance électrique de quelques métaux des terres rares (La, Ce, Pr, Sm et Gd) sous l'action de l'hydrogène entre 25 et 500° C.

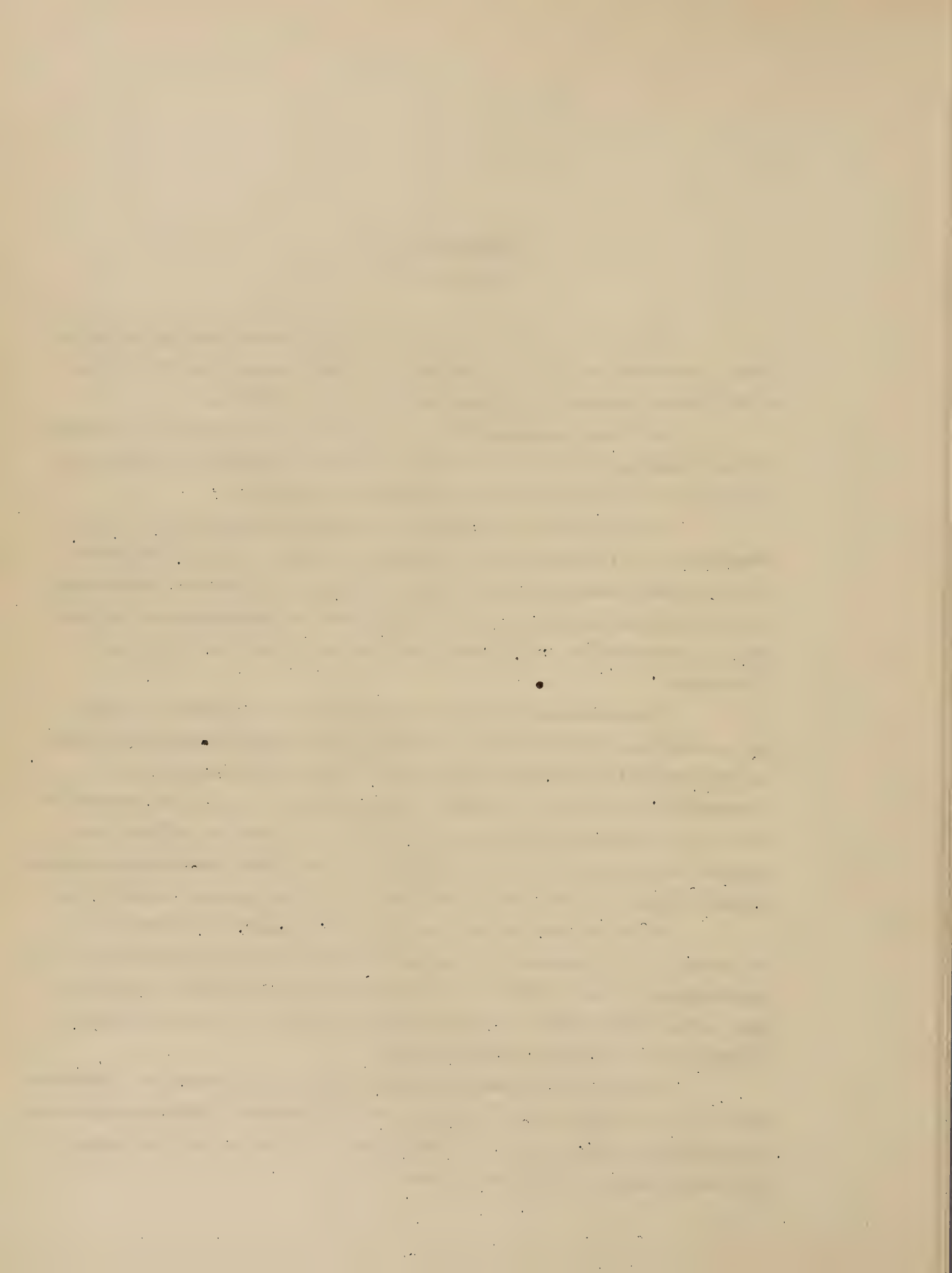
Une étude complémentaire concerne les variations de la résistivité d'hydrure soumis à l'action de l'azote ainsi que les variations thermiques de la résistivité des nitrures CeN et PrN.

Par ailleurs, l'influence de certaines imperfections sur les résultats, qu'ils proviennent de défauts de texture ou des impuretés, a été précisée dans quelques cas pour dégager le phénomène fondamental. Il a été nécessaire pour cela de multiplier les expériences et de procéder en particulier, à l'étude cinétique par mesure de résistance électrique.

Indépendamment des renseignements qu'elle apporte au sujet de la structure des hydrures et nitrures des métaux considérés l'étude du comportement électrique des systèmes (La, Ce, Pr, Sm, Gd) avec l'hydrogène ou l'azote, renseigne d'une part sur la bande de conduction du métal, à laquelle participent les trois électrons de valence des couches externes 5d et 6s, et d'autre part sur tout échange électronique possible entre les couches incomplètes 4 f et la bande de conduction.

En outre, une indication très intéressante est fournie par ce travail, elle concerne le couplage d'échange entre les spins des ions magnétiques et les électrons de conduction. Une variation éventuelle dans cette interaction est mise en évidence quand on passe du métal à l'hydrure ou au nitrure correspondant.

Enfin les déterminations concernant la cinétique de l'hydruration et de la formation des nitrures ont contribué à expliquer certaines anomalies de résistivité et le processus de diffusion de l'hydrogène ou de l'azote dans la masse métallique.



CHAPITRE I.

GENERALITES SUR QUELQUES STRUCTURES INTERSTITIELLES DES LANTHANIDES ET SUR LES METAUX DES TERRES RARES.

A - HYDRURES LANTHANIDIQUES.

1 - Historique.

Déjà en 1900, la formation, par réaction directe des éléments, d'un composé hydrogéné de quelques métaux des terres rares a été signalée par Matignon (1), pourtant il a fallu attendre ces dernières années pour avoir des connaissances précises, sur différentes grandeurs physiques, caractéristiques de ces hydrures.

Des informations concernant les conditions d'absorption et les quantités maximales d'hydrogène absorbé par des métaux de terres rares (La, Ce, Pr, Nd) ont été apportées par Muthmann et Kraft (2) et Muthmann et Beck (3); Dafert et Miklausz (4) par la suite sur un cérium à 96 % obtiennent des pourcentages pour la teneur en hydrogène plus conformes à la réalité.

Les premières données physico-chimiques concernant les systèmes Ln-H sont relative à l'équilibre thermodynamique et aux propriétés thermochimiques de ces systèmes. Elles sont dues à Sieverts et ses collaborateurs (5) (6), qui travaillèrent sur La, Ce, Pr, Nd, de pureté moyenne.

Des déterminations de densité des hydrures obtenues par Sieverts et Gotta (7) ont permis de conclure à l'augmentation du volume spécifique. Rossi⁽⁸⁾ confirma cela en déterminant les mailles du réseau métallique de La-H et de Ce-H qui présentent une structure cubique à faces centrées, dilatée par rapport à celle



du métal.

Plus récemment, Viallard (9), étudiant l'échange isotopique hydrogène - deutérium sur le cérium et le gadolinium, précisa certains points concernant les conditions et les vitesses d'absorption en discutant les résultats de Sieverts et ses collaborateurs et aboutit à la conclusion que ces hydrures présentent, dans une certaine mesure, le caractère de combinaison chimique.

Dernièrement Mulford et Holley (10) reprenant l'étude thermodynamique des systèmes (La, Ce, Pr, Nd,)-H ont obtenu les courbes pressions - compositions pour différentes températures comprises entre 100 et 800 ° C , par ailleurs les chaleurs de formation ont été déduites des isothermes d'absorption. Ce travail sur des matériaux très purs a fourni pour la première fois des conclusions précises concernant les pressions d'équilibre et la nature des différentes phases solides.

En complément à cette dernière étude Holley , Mulford, Ellinger, Koehler et Zachariasen (11) déterminent les paramètres des réseaux cristallins des systèmes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) - H et confirment en gros les conclusions de Rossi (8) sur La - H et Ce - H et de Dreyfus (12) sur La - H. Ils précisent en outre par diffraction de neutrons les positions des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin (11).

Parallèlement à l'étude de la résistance électrique qui fait l'objet de ce présent mémoire et dont les premiers résultats ont été publiés (13)(14) (15)(16), une étude des propriétés magnétiques portant sur les susceptibilités expérimentales à température ambiante a été faite par Albany (17) (18) sur quelques systèmes Ln - H et sur les nitrures Ce N et Pr N. Par ailleurs Stalinski effectue l'étude magnétique du système La H (19), et celle de la conductibilité électrique du même système (20), dans le domaine $\text{La H}_{1,9}$ - LaH_3 , plus récemment il étudia dans



les mêmes conditions le système Ce-H (2I). Les échantillons utilisés par cet auteur étaient à l'état pulvérulent.

2 - Données et conclusions générales sur les systèmes Ln - H.

A en juger par la composition des produits, la combinaison de l'hydrogène avec les métaux des terres rares se conforme apparemment à la notion de valence chimique. Pour la plupart des systèmes Ln - H les quantités maximales d'hydrogène absorbé avoisinent le rapport atomique trois. Pour l'euprasiu et l'ytterbium, le rapport atomique de l'hydrure le plus riche correspond à deux. La structure électronique de ces deux éléments est instable et tous deux tendent dans la plupart de leurs composés et alliages à prendre le même nombre d'électrons 4f que les éléments qui les suivent dans la série, ce qui implique leur bivalence.

Un point important se dégage d'autre part des données expérimentales; une coupure s'opère à une composition voisine de Ln H₂ (composition variant avec la température) dans toutes les grandeurs physiques. Nous remarquons en effet que le comportement d'une grandeur physique à l'équilibre est différent suivant que la teneur en hydrogène est inférieure ou supérieure à 2 at. H / at. Ln.

Soulignons que certains auteurs (Mikhéva et Kost (22) en particulier) attribuent pour l'hydrure le plus riche des premiers éléments de la série lanthanide à bande 4f incomplète, un rapport atomique des constituants supérieur à trois, et considèrent que cette possibilité provient du fait que la valence de quelques métaux des terres rares pourrait présenter une valeur fractionnaire supérieure à trois par suite de la participation d'électrons 4f.

a) Conclusions de l'étude thermodynamique.

Pour les systèmes La H, Ce H, Pr H, Nd H l'absorption



des deux premiers atomes d'hydrogène est caractérisée par la présence de deux phases solides avec une pression d'équilibre constante, généralement négligeable pour les températures $\leq 500^{\circ}\text{C}$. L'absorption du troisième atome d'hydrogène est caractérisée par l'existence d'une phase solide unique avec une pression d'équilibre notable augmentant avec la composition et la température. En effet les courbes pressions-compositions (10) pour une température donnée présentent un palier dans presque tout le domaine Ln, Ln H₂. Les extrémités du palier pour les différentes températures se trouvent sur une courbe d'allure parabolique caractéristique des systèmes thermodynamiques univariants. Un second palier est signalé dans le domaine Ln H₂ - Ln H₃ pour les autres systèmes susceptibles de donner Ln H₃ (Ln à partir du gadolinium) (23) (24).

b) Données cristallographiques.

Dans le domaine Ln - Ln H₂ correspondant au palier des isothermes pressions-compositions, deux structures compactes coexistent dont l'une est voisine de celle du métal et dont l'autre c.f.c. est caractéristique du dihydruure.

Alors que dans le domaine univariant Ln - Ln H₂, la maille du dihydruure est dilatée par rapport à celle du métal, dans le domaine bivariant qui suit immédiatement, la maille de l'hydruure également cubique à faces centrées présente pour Ln = La, Ce, Pr, Nd une contraction régulière en fonction de la teneur en hydrogène.

Des divergences sont enregistrées sur les paramètres du réseau des dihydruures La H₂ et Ce H₂ entre les différents auteurs (voir tableau ci-dessous); elles peuvent résulter soit de la présence d'impuretés ou de défauts ou de tension, soit d'un excès d'hydrogène dans la phase Ln H₂ en couche superficielle (25)



La H ₂	Rossi (8) 5.66°A	Alain Dreyfus et Viallard (26) 5.695°A	Mulford et..(II) 5.667°A	Stalinski (28) 5658°A
Ce H ₂	Rossi (8) 5.612°A	Ayphassorho (27) 5.654°A	Mulford et..(II) 5.581°A	Streck et (29) 5.570°A

L'étude neutrographique a permis d'autre part de déterminer la position de l'hydrogène dans le réseau cristallin. La conclusion est que les deux premiers atomes d'hydrogène se trouvent dans les sites tétraédriques et le troisième en sites octaédriques (II). Ceci précise la nature de la discontinuité observée à Ln H₂ pour toutes les propriétés physiques étudiées.

c) Conclusions de l'étude magnétique.

Trombe (30) a déterminé le premier la valeur du moment magnétique d'un hydrure lanthanidique. Il trouve une faible diminution de la susceptibilité expérimentale de Gd H₂ ainsi d'ailleurs que de Gd D₂ et GdC. D'autre part, la détermination des points de Curie a montré une diminution très forte de ceux-ci et l'absence dans ces composés du ferromagnétisme jusqu'au voisinage du zéro absolu. La diminution très faible observée dans les moments magnétiques a conduit cet auteur à la conclusion qu'aucun changement n'intervient dans le nombre de porteurs du magnétisme de la bande 4f, donc aucun transfert électronique quand on passe de Gd à Gd H₂. Albany (17)(18) et Stalinski (19)(20) ont abouti récemment à la même conclusion. Ce dernier auteur a en outre, déterminé les constantes de Weiss pour les hydrures de cérium de compositions variant de Ce à Ce H₂ environ. Pour Ce H₂ la constante de Weiss (-20°K) est



à peu près la moitié de celle du métal -40°K . Pour les hydrures plus riches en hydrogène que $\text{Ce H}_{2,5}$ la constante de Weiss accuse une légère augmentation.

d) Conclusion de l'étude cinétique.

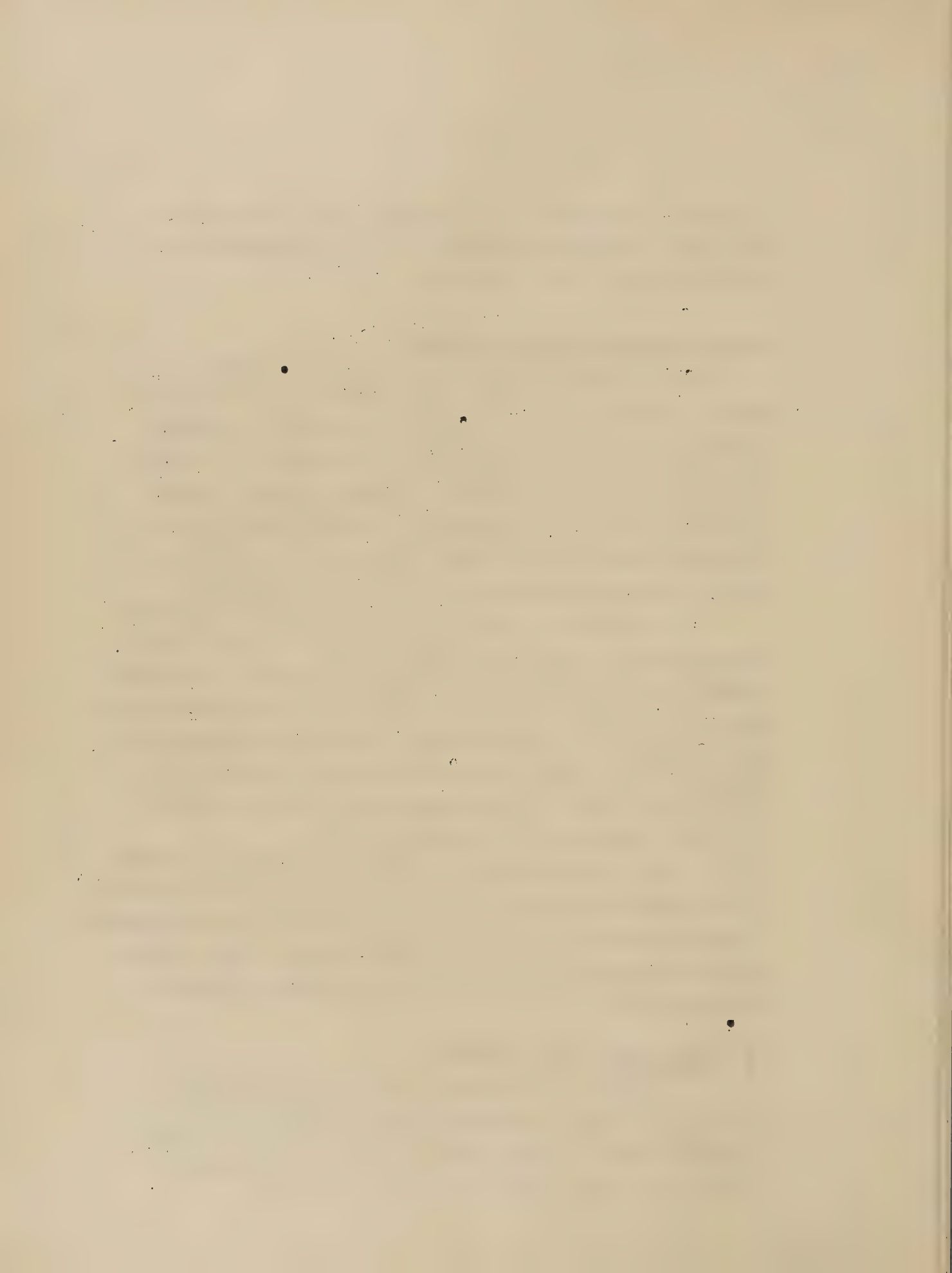
Elle est fragmentaire et les quelques connaissances acquises n'ont pas un caractère général. On admet deux lois pour l'hydruration suivant que la courbe des quantités d'hydrogène en fonction du temps est sigmoïde ou parabolique. J'y reviendrai d'une façon plus détaillée à propos de l'étude cinétique par mesure électrique. A signaler, toutefois, les travaux de Mikheeva et Kost (22) (31) sur l'hydrure de cérium portant sur les vitesses de réaction en fonction de la température.

En conclusion, il serait intéressant de faire ressortir, toujours dans le sens de la différence dans l'action de l'hydrogène de part et d'autre de la composition Ln H_2 , le caractère même de cette action. En effet, tandis que les deux premiers atomes d'hydrogène se localisent dans les sites tétraédriques pour donner l'hydrure Ln H_2 , le troisième atome se distribue statistiquement dans les sites vacants octaédriques et présente une action répartie sur l'ensemble du réseau.

Ainsi les variations de différentes grandeurs physiques de la plupart des systèmes $\text{Ln} - \text{H}$, que ce soit en fonction de la teneur en hydrogène, de la température ou même du temps, marquent bien la discontinuité à Ln H_2 . Cette distinction entre l'action des deux premiers atomes et celle du troisième est capitale.

3 - GENERALITES SUR LES NITRURES.

La formation de quelques nitrures lanthanidiques a été signalée pour la première fois par Muthmann et ses collaborateurs (32) (33). Ces composés étaient obtenus par action directe de l'azote sur La, Ce, Pr, Nd à l'état métallique.



Les températures élevées des réactions diffèrent d'un métal à un autre.

Les paramètres ont été déterminés par Iandelli et Both (34) sur les nitrures préparés toujours par action directe des éléments et par Young et Ziegler (35) pour le nitrure de lanthane.

Une étude cinétique de la réaction de l'azote sur La et Ce fut faite par Tamman et Koster (36) mettant en évidence l'influence de la température sur les vitesses de réaction et à un stade plus avancé de la réaction l'effet d'une modification dans l'édifice atomique de la première couche formée.

Tout récemment, une étude des paramètres cristallins des nitrures du Sm, Eu et Tb a été faite par Eick, Baenziger et Eyring (37) qui ont mis en évidence le caractère assez anormal de la contraction de la maille de Ce N. Ces auteurs estiment par ailleurs que la formation des nitrures lanthanidiques par action directe de l'azote sur les hydrures correspondants est plus

complète que par action directe de l'azote sur les métaux.

C - METALLS DE TERRE RARE.

I - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ELEMENTS DE TERRE RARE.

La caractéristique fondamentale des éléments des terres rares est la présence de la couche 4f qui, vide pour le lanthane, s'enrichit successivement d'un électron en passant à un élément de nombre atomique supérieur. Le lutétium dernier élément de la famille a une couche complètement remplie avec 14 électrons. Les propriétés magnétiques des métaux des terres rares et de leurs composés sont dues, pour l'essentiel, à cette couche incomplète, tandis que les propriétés électriques et les chaleurs spécifiques sont reliés directement aux électrons de valence des couches 5d et 6s.

On représente habituellement la configuration électronique d'un atome individuel de terre rare, de la manière suivante :

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f(n)$
 $5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2.$



avec n entier et satisfaisant à la double inégalité $0 < n \leq 14$.

Les électrons 5 s et 5 p forment écran à la couche 4f et la soustrait généralement aux influences extérieures. Cette différence essentielle distingue les métaux des terres rares, des métaux de transition ordinaires; dans les premiers, les porteurs de magnétisme et les porteurs de courant sont distincts, pour les seconds le nombre de porteurs de magnétisme est fractionnaire et les états d et s sont assez bien décrits par l'approximation en bandes. C'est aussi la raison pour laquelle les propriétés paramagnétiques des métaux des terres rares se retrouvent dans le plus grand nombre de leurs composés et qu'il n'en est pas de même pour les métaux de transition ordinaires.

Une autre remarque s'impose, elle concerne la faible différence des états 5 d et 6 s. Si les connaissances relatives à la bande 4f sont complètement connues et s'accordent d'une façon satisfaisante avec la théorie du paramagnétisme de Hund et de Van Vleck (33), il n'en est pas de même pour les électrons des bandes 5 d et 6 s responsables de la conductibilité électrique et de la liaison métallique.

2-RESISTIVITE DES METAUX DE TERRE RARE.

a) Rappel de la théorie des électrons libres.

La première étude cohérente de l'état métallique a son origine dans la théorie des électrons libres de Drude. Un métal est considéré comme un assemblage d'ions baignant dans un gaz d'électrons libres, en l'occurrence les électrons de valence. Ces derniers, libres de se mouvoir dans les limites définies par la surface du métal portent le nom d'électrons de conduction car, responsables du transport des charges électriques.

Le libre parcours moyen (l) est introduit pour définir les collisions électroniques. Le temps de relaxation τ ou temps de rétablissement de l'équilibre (par des collisions) à partir



d'une situation perturbée est relié au libre parcours moyen par

$$l = \tau v \quad \text{où } v \text{ est une vitesse électronique moyenne}$$

Le mouvement de translation d'un électron sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ est donné par

$$(1) \quad m \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m}{\tau} \vec{v} = e \vec{E}$$

qui admet la solution particulière

$$(2) \quad \vec{v} = \frac{e \tau \vec{E}}{m}$$

Le courant J étant le nombre de charges traversant une unité de surface et en supposant N électrons libres par unité de volume, on a :

$$(3) \quad \vec{J} = Ne\vec{v} \text{ et en combinant (2) et (3)}$$

on obtient le résultat important

$$(4) \quad \rho = -\frac{m}{N e^2 \tau}$$

Lorentz développe la théorie de la conductibilité en admettant pour les vitesses électroniques à l'équilibre thermique une distribution suivant les lois statistiques de Maxwell-Boltzmann. Dans le cas d'un champ électrique la nouvelle fonction de distribution des vitesses est étudiée avec des hypothèses simplificatives relatives à la forme et à la nature de cette distribution d'une part et d'autre part au caractère élastique des chocs entre les électrons et les ions du réseau. Le point de départ est l'équation d'état de Boltzmann.

$$v \text{ grad}_r f + \alpha \text{ grad}_v f = b - a \text{ qui se réduit à}$$

$$v \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{e E x}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} = b - a \text{ dans le cas d'un champ}$$

électrique suivant x . Les quantités a et b sont les termes de chocs, $b - a$ représente le nombre de particules qui entrent et qui sortent de l'unité de volume de l'espace phase. f est la distribution des vitesses électroniques. v et α sont respectivement la vitesse et l'accélération électronique, cette dernière est égale à eEx/m .

La formule de la résistivité obtenue dans la théorie de Lorentz est :

$$(5) \quad = 3/4 \sqrt{2\pi m k T / N l o e^2} \quad , N \text{ nombre d'électrons libres}$$



par unité de volume, le libre parcours moyen. En faisant intervenir la vitesse moyenne $\bar{v} = 4 \sqrt{K\pi}/2\pi m$, on obtient $\rho = 3kT/Nl_0 e^2 \bar{v}$.

En fait les électrons de conduction obéissent au principe d'exclusion de Pauli et aux lois statistiques de Fermi-Dirac. La théorie reprise par Sommerfeld sur cette base donnait l'expression

(6) $\rho = mv(\xi_0)/Nl(\xi_0)e^2$, $v(\xi_0)$ vitesse au sommet de la bande remplie. L'énergie ξ_0 est une caractéristique des métaux, c'est l'énergie du niveau de Fermi défini comme étant le niveau de séparation au zéro absolu, des états supérieurs vides et des états inférieurs occupés. L'énergie de Fermi est reliée au nombre d'électrons N par unité de volume par la relation: $\xi_0 = \hbar^2 (3\pi^2 N)^{2/3} / 2m$.

b) Intéraction électron réseau : approximation en bandes, résistivité due aux phonons.

Le modèle à électrons libres ne pouvait pas en quelque sorte décrire complètement toutes les propriétés de l'état métallique, car il méconnaît un aspect fondamental à savoir l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin. On remarque en effet que dans la théorie de Lorentz-Sommerfeld la périodicité du réseau et la nature ondulatoire des électrons n'interviennent pas.

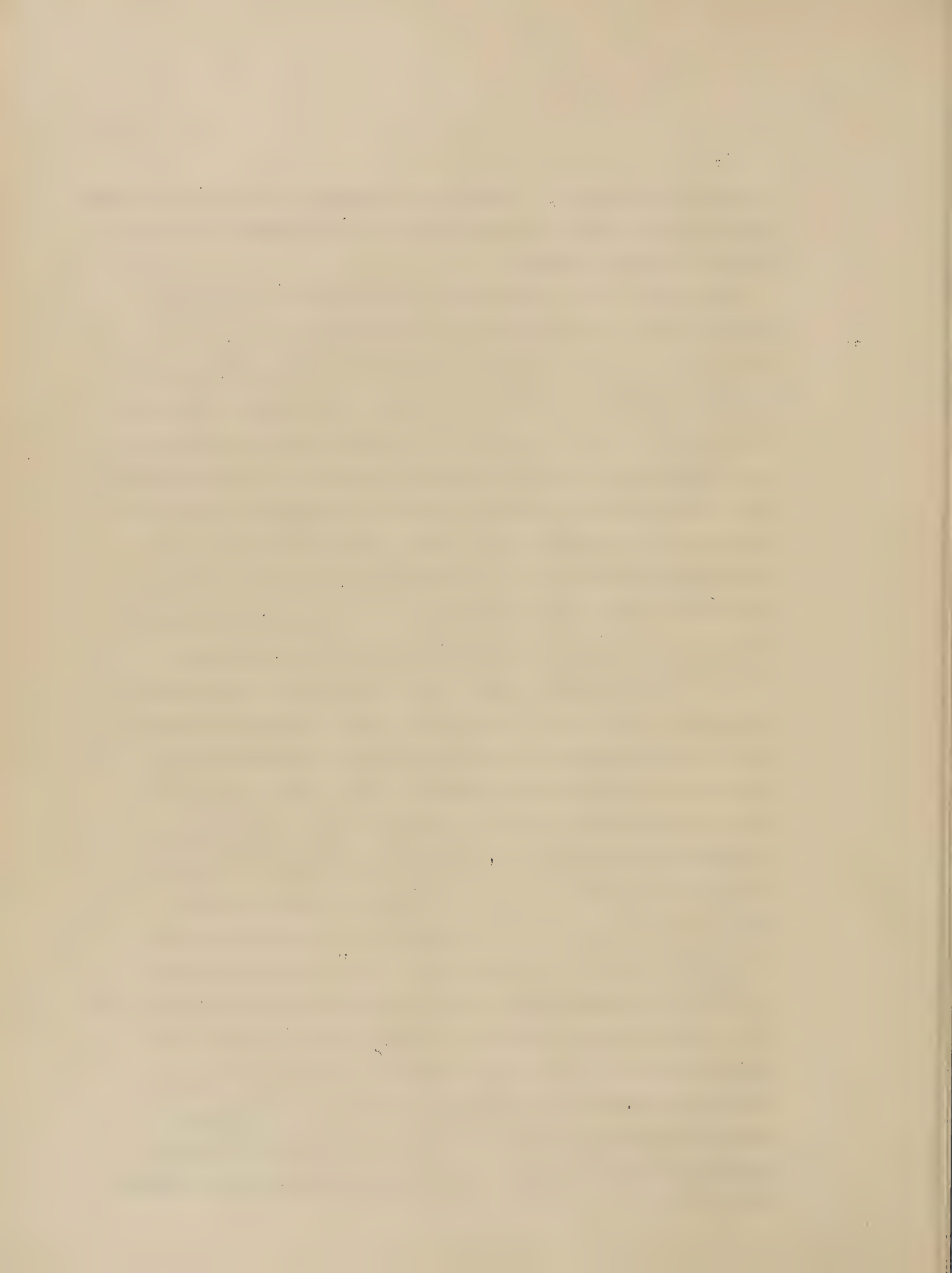
L'étude quantique de l'interaction des électrons de conduction et le réseau a mis en évidence plusieurs propriétés remarquables de l'état solide, en particulier la structure en zones des électrons de valence. Il est à remarquer, en effet, que la propagation des ondes électroniques est analogue à la propagation des rayons X et des ondes élastiques dans un cristal. Cette analogie est justifiée par les expériences de Davisson et Germer sur la réflexion Bragg d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un cristal. Pour les électrons de valence, ceci se traduit par une discontinuité dans la distribution énergétique, c'est à dire par la présence d'intervalles d'énergie pour lesquels l'équation d'onde n'admet pas de solution. Les électrons de valence n'occupent pas d'une façon continue



une bande d'énergie comme dans la théorie des électrons libres mais se répartissent en zones (Brillouin) séparées par les intervalles d'énergie interdits.

Le nombre d'états que contient une zone est le double du nombre d'atomes correspondant. Par conséquent si chaque atome fournit un électron (monovalent) la première zone de Brillouin est à moitié remplie et par conséquent le solide est conducteur. Pour un solide divalent, la zone serait juste pleine et on doit s'attendre à ce que le solide soit isolant sauf si la première zone comporte des niveaux d'énergie au-dessus des niveaux d'énergie les plus bas de la zone suivante, auquel cas le solide est conducteur. La conductibilité résulte dans les deux cas dans la possibilité qu'ont les électrons de sauter à des niveaux supérieurs vides, étant entendu que même dans une zone où les états sont tous occupés, les électrons sont mobiles mais n'interviennent pas dans le transfert des charges électriques.

On a peu de renseignements sur la structure en zones des métaux des terres rares. On suppose pour l'aluminium par exemple, que la première zone de Brillouin est complètement occupée et que le troisième électron se trouve dans la deuxième zone. Soulignons que pour les métaux de terre rare une détermination des constants de Hall (38) a montré que pour Ce, Pr, Nd, une conduction par trous est à envisager pour expliquer les valeurs positives de la constante de Hall et qu'un modèle à deux bandes est à considérer. Pour quelques autres métaux de terre rare (La, Gd, Yb, ...) les constants Hall sont négatives et correspondent à une conductibilité par électrons (38). Le concept de masse apparente (m^*) électronique est une conséquence directe de l'action réciproque électron-réseau. Ceci revient à considérer un électron de conduction comme un électron libre avec une masse effective $m \gtrless m$ et quelquefois négative. Dans les formules m serait remplacé par m^* . Dans certains cas il est apparu convenable de considérer des porteurs



de charges particuliers faisant intervenir des trous positifs de charge élémentaire $+ (e)$ quand il s'agit d'une bande comprenant quelques niveaux supérieurs vides.

On sait par l'expérience que la résistivité d'un métal pur tend vers zéro au zéro absolu. Houston a le premier fait remarquer qu'un arrangement parfait des atomes du réseau ne limite pas le libre parcours moyen des électrons de conduction. Ce fait se déduit facilement des fonctions d'onde de Bloch $\Psi(\vec{k}) = \vec{u}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$ dans un potentiel périodique. Ce n'est que lorsque les atomes sont agités thermiquement qu'ils diffusent les électrons de conduction.

Pour un métal ordinaire la résistivité à deux origines :

- Les imperfections du réseau cristallin, défauts et impuretés qui perturbent l'harmonie du réseau. La diffusion provenant de ces imperfections est incohérente et indépendante de la température car la concentration est généralement faible.

- Les vibrations du réseau ou phonons diffusent les électrons, la résistivité résultant de ces oscillations thermiques est de loin la plus importante pour les températures ordinaires où elle varie comme la température absolue.

C - Anomalie de résistivité d'oxygène magnétique.

Zener (39) a le premier signalé le rôle joué par les électrons de conduction dans l'interaction entre ions dans quelques métaux de transition. Pour ces métaux, l'interaction directe entre les couches d conduirait à un alignement antiferromagnétique. Par contre, l'interaction indirecte entre ions, à travers la bande de conduction, expliquerait l'alignement ferromagnétique. Pour les métaux des terres rares une interaction semblable a été envisagée pour expliquer l'apparition des états anti et ferromagnétique (40). Les électrons 4f de ces métaux sont très localisés pour qu'ils puissent interagir entre eux



d'une façon appréciable. De Gennes (41) calcule les points de Curie (T_c) pour la série des métaux de terre rare de Gd à Lu en partant d'un couplage d'échange entre ion et électron de conduction de la forme :

$E_{\text{échange}} = A (g-1) \vec{s} \cdot \vec{J}$; $\vec{s}$ spin de l'électron et $\vec{J}$ moment angulaire total, g facteur de Landé de l'ion. L'expression obtenue pour T_c montre une proportionnalité avec $(g-1)^2 J(J+1)$ qui est en bon accord avec l'expérience.

Le couplage d'échange entre électron de conduction et ion magnétique se traduit pour la résistivité des métaux lanthanidiques par un terme supplémentaires venant s'ajouter aux termes déjà indiqués $\rho_{\text{résid.}}$ et $\rho_{\text{phon.}}$. Kasuya (42) a en effet remarqué que les spins ioniques s'ils ne sont pas tous alignés limitent le libre parcours moyen des électrons de conduction.

Pour la série des métaux qui va de Gd à Lu, une évaluation théorique de $\rho_{\text{param.}}$ a été faite par plusieurs auteurs. Le modèle utilisé est le suivant:

1° - Des ions magnétiques répartis aux nœuds du réseau (N ions par cm^3) et un moment cinétique total J bien déterminé.

2° - N électrons de conduction par ion magnétique avec une énergie de Fermi $\hbar^2 k_F^2 / 2m$.

3° - Un couplage d'échange entre un ion et un électron de conduction à la distance r l'un de l'autre de la forme.

$V = (g-1) G(r) \vec{J} \cdot \vec{s}$ résultant des interactions coulombiennes entre l'électron de conduction et les électrons 4f. g est le facteur de Landé de l'ion, $G(r)$ constante du couplage, sensiblement la même pour les métaux envisagés, $\vec{s}$ le spin de l'électron de conduction.

Le calcul a été fait en supposant une diffusion élastique (42) (43) (44). Plusieurs effets sont négligés comme la polarisation des électrons de conduction et la déformation de la bande de conduction par l'ordre à grande distance des spins ioniques.



Les expressions obtenues pour $\rho_{\text{param.}}$ font toutes décroître $\rho_{\text{param.}}$ au dessous de T_c beaucoup plus que ne l'indique l'expérience. Ceci peut-être attribué aux différents effets négligés et aux méthodes d'approximation utilisées dans la détermination de la résistivité.

D'autre part la théorie montre que $\rho_{\text{param.}}$, pour une diffusion totalement incohérente (domaine paramagnétique) est proportionnel soit à $S(S+1)$ soit à $(g-1)^2 J(J+1)$.

Ces termes de proportionnalité conduisent à un accord relativement satisfaisant entre les prévisions théoriques et les données expérimentales, ces dernières présentant d'ailleurs pour chaque métal une certaine dispersion imputable vraisemblablement à l'origine des échantillons (45) (46). Brout et Sulhl (47) confrontent les expressions dans lesquelles interviennent les termes précédents et admettent que la proportionnalité à $(g-1)^2 J(J+1)$ doit être retenue de préférence. Récemment Liu a étudié l'interaction d'échange dans les métaux des terres rares et conclu comme de Gennes (41) à une proportionnalité de T_c et de $\rho_{\text{param.}}$ avec $(g-1)^2 J(J+1)$; il apparaît en particulier que l'étude théorique de $\rho_{\text{param.}}$ est plus complexe pour les métaux de la première série (La à Sm) que pour la deuxième série, ceci en rapport avec les propriétés particulières relatives à la structure cristalline et à la bande de conduction (48).

La détermination expérimentale de $\rho_{\text{param.}}$ pour la diffusion totalement incohérente se fait en extrapolant au zéro absolu la courbe de résistivité du domaine supérieur à T_c . Les variations thermiques de la résistivité dans ce domaine sont dues uniquement aux vibrations du réseau et sont linéaires. Les valeurs obtenues sont corrigées en soustrayant la résistivité résiduelle; elles ont été trouvées par Anderson et Legvold (45) d'une part et Colvin, Legvold et Spedding (46) d'autre part, et sont données dans le tableau ci-dessous

Elément	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
$\rho_{\text{param.}}$ (45)	115.5	88.5	74.5	39	25.4	10.2	1.6
$\rho_{\text{param.}}$ (46)	106.4	85.7	57.6	32.3	23.6	14.9	0.1



Bien qu'il n'a pas été possible jusqu'ici d'appliquer le modèle précédent à l'étude de la résistivité due au désordre des spins pour les premiers termes de la série des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm), il semble légitime de le prendre en considération, pour l'interprétation des résultats apportés par l'étude de la résistivité de ces métaux et de leurs hydrures.



CHAPITRE II.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE.

Lorsque j'ai abordé ce travail, les échantillons utilisés dans les différentes études sur les systèmes Ln-H se présentaient sous forme de grains très fins. D'autre part il ressortait des expériences effectuées que le plus souvent les échantillons massifs se désagrégeaient totalement ou partiellement sous l'action de l'hydrogène absorbé (49). Afin d'éviter la perturbation des résultats par une modification de texture provoquée par l'hydrogène, il semblait nécessaire d'utiliser des échantillons finement divisés.

L'étude de la résistance électrique effectuée dans ces conditions paraissait sinon impossible du moins très difficile par une méthode directe par mesures ohmiques. Un porte-échantillon spécialement conçu a été mis au point, permettant d'assurer le contact électrique entre les grains formant l'échantillon. Celui-ci était préparé généralement par limage à partir d'un bloc métallique.

Au cours des expériences que j'effectuai sur du cérium en limaille, j'ai observé que pour des températures supérieures à 400°C, les grains complètement hydrurés conservaient leur forme, malgré le travail mécanique assez important d'auto-tassement à l'intérieur du porte-échantillon provenant de l'augmentation de volume à l'hydruration. Par la suite, des essais effectués sur des échantillons massifs ont confirmé ces observations. L'étude expérimentale du système Ce-H fut alors reprise sur des échantillons massifs, avec un dispositif expérimental simplifié. Elle fut étendue ensuite au système Pr-H.



Le porte-échantillon initial, spécialement conçu pour le métal en poudre, fut cependant utilisé pour certains métaux des terres rares difficiles à laminier et dont l'hydruration, même à des températures très élevées, provoquait l'effritement. Ainsi furent obtenus les résultats sur les systèmes La-H, Sm-H, Gd-H .

A - PORTE-ECHANTILLON.

I - Pour métal divisé.

Après plusieurs modifications, le montage concernant l'échantillon consiste essentiellement en un tube cylindrique en alumine poreuse. A ces deux extrémités et à l'extérieur, un filet est pratiqué avant qu'il ne subisse un traitement, pendant qu'il est encore facile à travailler. Le tube est alors traité au silicate de soude et chauffé au rouge vif; il acquiert ainsi une très grande solidité mécanique et devient moins réactif aux métaux, aux températures auxquelles il sera porté.

Deux pièces métalliques sont fixées aux extrémités du tube poreux par vissage. Le contact électrique est assuré par deux points, solidaires des manchons métalliques, qui s'introduisent dans le tube poreux au niveau de l'échantillon, et qui d'autre part contribuent à un tassement final de la poudre métallique. Le métal utilisé pour les manchons peut-être du cuivre, facile à travailler ou du molybdène. Le circuit de mesure est relié aux autres extrémités des manchons.

2 - Pour échantillon massif.

Il est simplement formé de deux pièces métalliques formant serre-fils. Chacun fixant d'un côté la lame de métal de terre rare, est relié de l'autre côté au circuit de mesure . Le métal



des serre-fils est choisi de telle sorte qu'il n'attaque pas l'échantillon aux points de fixation de ce dernier. Le cuivre et le molybdène conviennent comme dans le cas précédent.

B - ENCEINTE DE REACTION ET APPAREILS DE MESURE.

L'enceinte est composée de deux parties qui se raccordent par un rodage. La première, dans laquelle sont pratiqués deux passages tungstène-~~pyrex~~ assurant une étanchéité totale, est en pyrex. Elle comporte une prise de raccordement au montage général, pour faire le vide et admettre le gaz à absorber. La seconde partie est un tube en pyrex, ou en quartz pour les températures supérieures à 520°C, il est fermé à un bout et ~~terminé~~ de l'autre côté par un rodage s'adaptant à la première partie de l'enceinte.

Une burette en pyrex dont le volume est déterminé par pesée de la quantité d'eau distillée qui la remplit, est incorporée au montage. Elle permet l'étalonnage en volume des différents enceintes et canalisations et le calcul des quantités de gaz admis.

Les pressions sont lues sur des manomètres à huile de silicone, et à mercure quand il est nécessaire d'admettre de fortes pressions. Un manomètre à huile fait occasionnellement fonction d'appareil de zéro pour éviter les corrections de volume.

Les échantillons sont chauffés par un four cylindrique entourant l'enceinte, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple ou d'un thermomètre à mercure dont la soudure ou le réservoir se situe en face de l'échantillon, mais à l'extérieur de l'enceinte. L'inconvénient de cette disposition est le temps nécessaire pour que la température indiquée soit celle de l'échantillon, il faut quelquefois attendre plus d'une heure, surtout quand la pression à l'intérieur de l'enceinte est faible et que les températures sont voisines de l'ambiante.



C - VARIABLES UTILISEES - ERREURS.

Les résistances ont été mesurées au moyen d'un pont de Weashtone A.O.I.P. à quatre décades. Les rapports des bras du pont pouvant prendre les valeurs : 0.001; 0.01; 0.01; 1; 10; 100; 1000.

La précision de ce pont est très satisfaisante. Pour des résistances comprises entre 0.1Ω et 10Ω l'erreur relative est 10^{-3} . Les valeurs de la résistance des échantillons utilisés étaient en général comprises entre 0.2Ω et 10Ω .

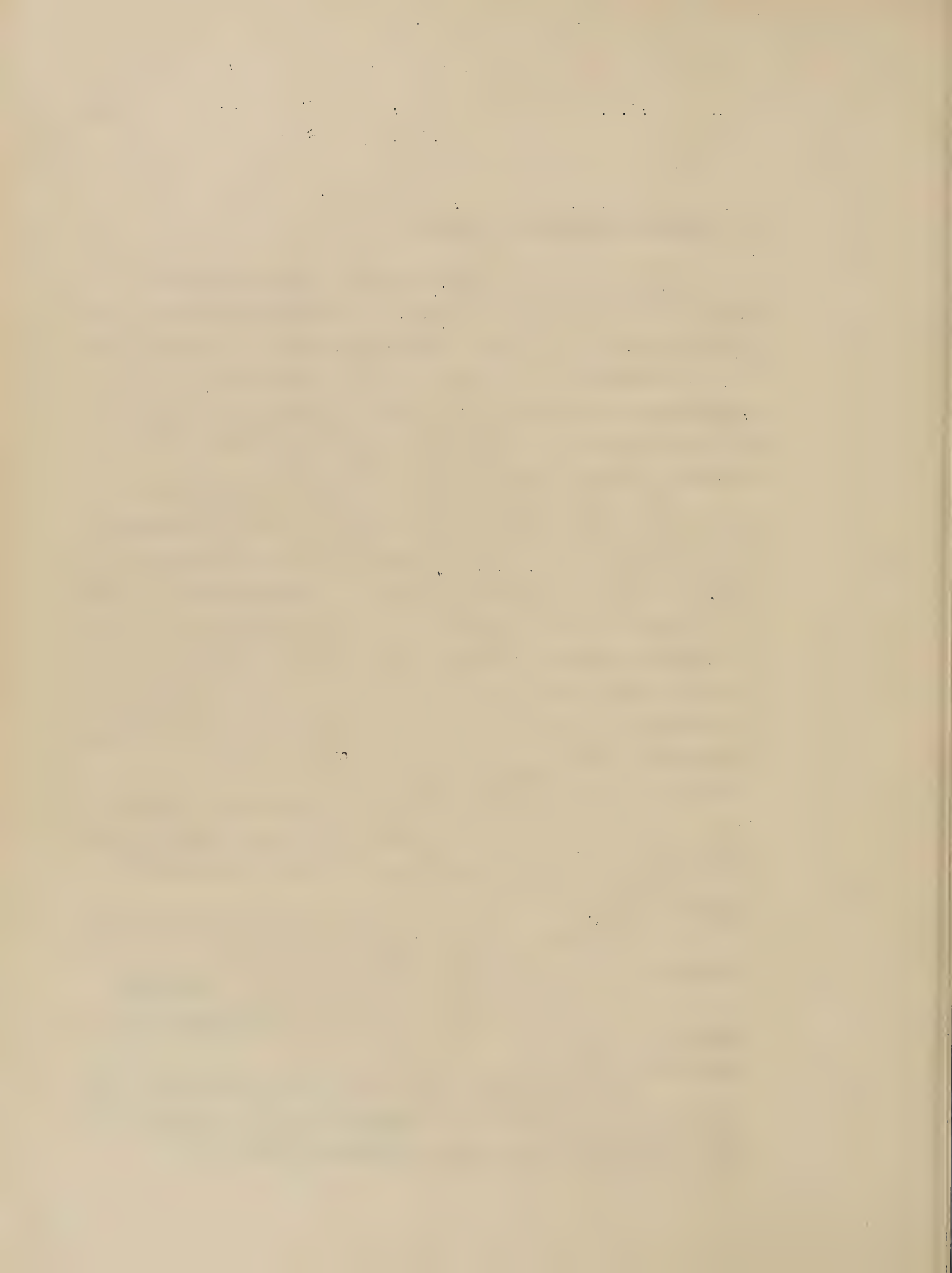
J'ai commencé par utiliser des thermo-couples pour la détermination des températures. L'inertie relative du pyromètre pour les petites variations de température est assez gênante quand il s'agit de maintenir constante la température. Par la suite il m'a paru plus judicieux d'utiliser des thermomètres à mercure de très bonne précision pouvant monter à 600°C . Des corrections de zéro étaient faites régulièrement. En tout cas les valeurs de la résistance électrique de plusieurs échantillons métalliques à différentes températures, concordent très bien entre elles et avec celles données par d'autres auteurs (56).

Le taux d'hydrogène ou d'azote sera donné en nombre d'atomes de gaz par atome de lanthanide. Les erreurs peuvent provenir de l'imprécision sur le poids du métal ou sur les volumes d'hydrogène ou d'azote.

En moyenne le poids des échantillons est de l'ordre du décigramme. La balance utilisée donne avec précision le $\frac{1}{10}$ mg.

On calcule le nombre d'atomes gramme de l'hydrogène absorbé par application de la loi de Mariotte Gay-Lussac avec les unités appropriées.

L'hydrogène est admis dans un volume étalonné V_0 avec une pression p_0 , à la fin de la réaction il est à la pression p , donc le nombre d'atomes gramme d'hydrogène absorbé est :



$n = \frac{(p_0 - p) \cdot V_0}{RT}$ (en c. g.s.) $T = 273 + 22 = 295^\circ K$ est choisie comme température de référence. Des corrections sont nécessaires pour ramener les volumes à cette température. La composition de l'échantillon après fixation d'hydrogène est le rapport entre le nombre d'atomes gramme d'hydrogène et le nombre d'atomes grammes de métal déduits des résultats des mesures correspondantes.

De même quand il s'agit de déterminer la composition d'échantillons nitrurés, le nombre d'atomes gramme d'azote est calculé à partir de la pression de gaz admis et du volume étalonné.

On peut faire entrer dans la catégorie des erreurs expérimentales celle provenant de la mince couche d'oxyde qui se forme lors du recuit des lames. Cette altération de la surface des lames provoque nécessairement une résistance supplémentaire, mais celle-ci est très faible et par conséquent son incidence sur les mesures de résistance est négligeable. Par contre cette altération de la surface joue un rôle essentiel dans l'étude cinétique et règle la vitesse de pénétration.

La formation de cette couche d'oxyde est inévitable quand on chauffe le métal au dessus de $200^\circ C$ même sous un très bon vide ($\sim 10^{-5}$ mm Hg).

D - PREPARATION DES ECHANTILLONS METALLIQUES - DEGAZAGE- RECUIT.

I - Echantillons finement divisés.

L'échantillon est obtenu à partir d'un bloc métallique soit par limage, soit par grattage avec des tiges en tungstène pour éviter les tracs de fer que laisserait l'utilisation des limes en acier. La limaille est introduite dans le tube porte-échantillon et tassée au fur^{et} à mesure de son introduction. La



résistance électrique avant traitement thermique est très forte et variable d'un échantillon à un autre. Pour les échantillons de longueur 30 mm et de diamètre 2 mm, la résistance électrique varie en général de 5Ω à 10Ω et quelquefois plus, même avec un bon tassement.

Après dégazage à température ambiante assez prolongé, l'échantillon est chauffé lentement jusqu'à 300°C environ. La résistance électrique pendant ce temps augmente régulièrement avec la température de quelques centièmes de sa valeur à 25°C . A une température voisine de 250°C , une stabilité apparente de la résistance est enregistrée suivie d'une chute qui s'accélère et présente un maximum de vitesse. Les valeurs finales de la résistance sont de l'ordre de 0.3Ω , ce qui représente une amélioration de la conductibilité de 20 à 50 fois. Ce phénomène est tellement important qu'une explication ne considérant que l'élimination des défauts ne peut-être suffisante et qu'il faut faire intervenir le processus bien connu de frittage. Un traitement thermique ultérieur à 500°C améliore la conductibilité mais faiblement.

Pour des échantillons de mêmes dimensions, on observe des différences notables pour la résistance électrique. On devait s'attendre à cela du fait que la surface des grains joue un rôle prépondérant. L'état de la surface est certainement différent, beaucoup d'éléments interviennent, en particulier l'oxydation superficielle. Il est à prévoir que les valeurs finales de la résistance électrique seront plus importantes que celle d'un échantillon massif ayant les dimensions des échantillons en poudre.

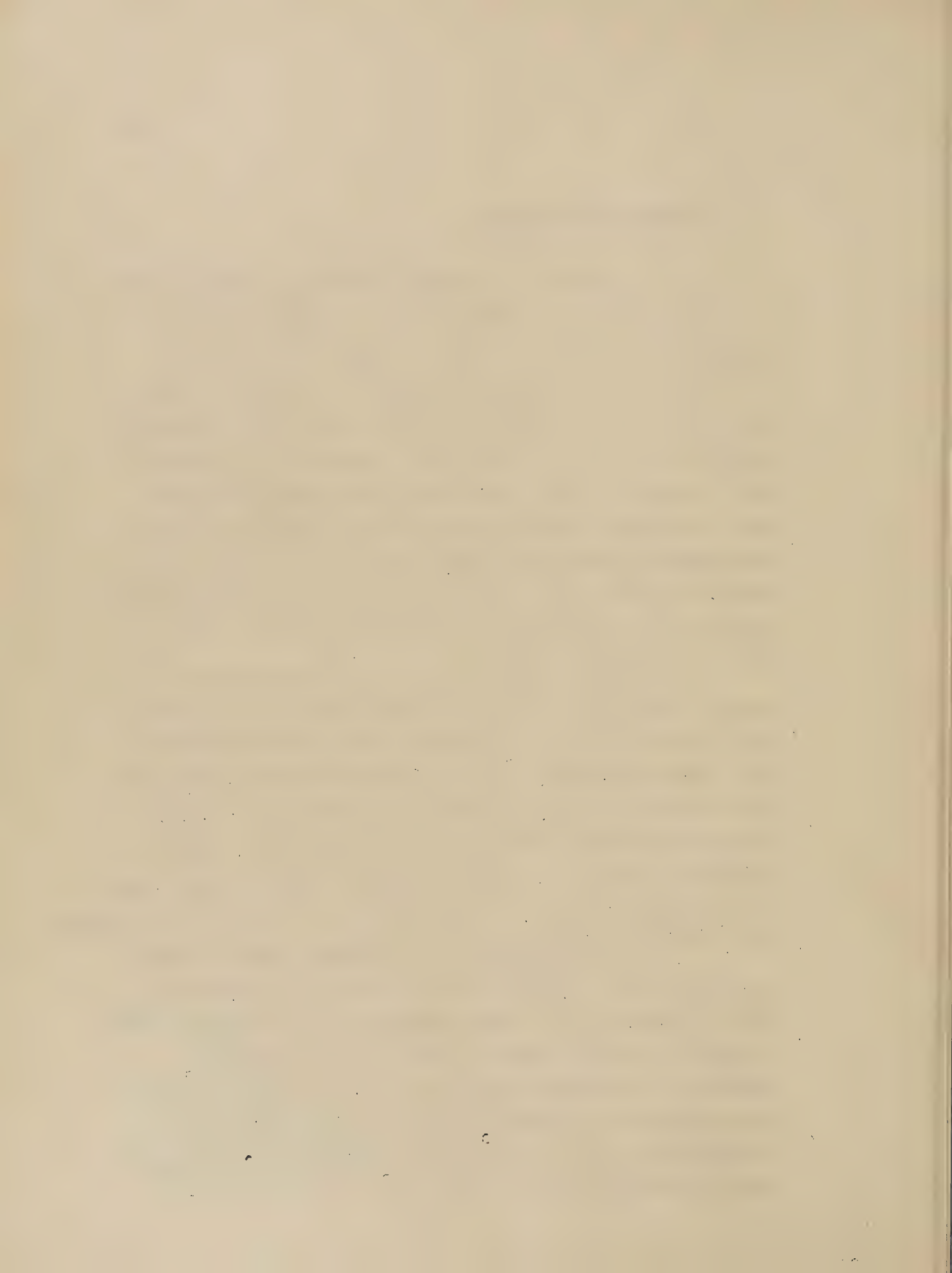


2 - Echantillons massifs.

Le laminage à température ambiante à partir de petits blocs de métal donne des rubans d'épaisseur 10/100 à 15/100 de mm. Les métaux des terres rares sur lesquels cette opération a réussi ont été le cérium et le praséodyme. Il a été impossible de laminier dans les mêmes conditions la plupart des autres métaux; avec le gadolinium et l'ytterbium, des lames apparemment correctes ont été obtenues mais leur comportement à l'hydruration fut défectueux. Il faut sans doute attribuer à la différence dans la structure cristalline la différence dans la malléabilité des métaux des terres rares; comme on le verra plus loin, il apparaît en effet que de toute la série des métaux lanthanidiques le cérium et le praséodyme sont seuls à présenter la structure c.f.c. à température ambiante.

Des essais préliminaires ont été nécessaires pour le choix de l'épaisseur convenable; il est apparu en effet qu'une grande épaisseur rendait l'absorption vers les zones profondes de la lame très difficiles et que le plus souvent des déchirures de l'échantillon venaient fausser les résultats. Par ailleurs les lames de faibles épaisseurs étaient très fragiles à l'hydruration et souvent se cassaient. Des épaisseurs de 10/100 à 15/100 de mm se sont avérées satisfaisantes. Dans de telles lames je coupais des rubans de 2 à 3mm de largeur et de 50 à 100mm de longueur.

Avant toute hydruration les échantillons sont maintenus sous vide et chauffés en vue du recuit. Au voisinage de 200°C la résistance électrique accusait une diminution de l'ordre de 1/10 de sa valeur initiale. Cette diminution peut-être attribuée à l'élimination d'une partie des défauts ponctuels et à la disparition des tensions produits par le laminage à froid. Au voisinage de 500°C la résistance électrique est diminuée encore de quelques millièmes, probablement à la suite d'un réar-



rangement dans les dislocations.

Le recuit des échantillons à des températures supérieures à 200°C, provoque la formation d'une couche superficielle d'oxyde. Même avec un dégazage soigné et très lent on ne peut éviter le film d'oxyde. On a vu au paragraphe précédent que sa répercussion sur les résultats est négligeable, mais cette surface altérée gêne beaucoup la pénétration de l'hydrogène tout au moins dans sa phase initiale. Ce point sera considéré ultérieurement quand il sera fait mention des résultats cinétiques et de leur caractère de non reproductibilité.

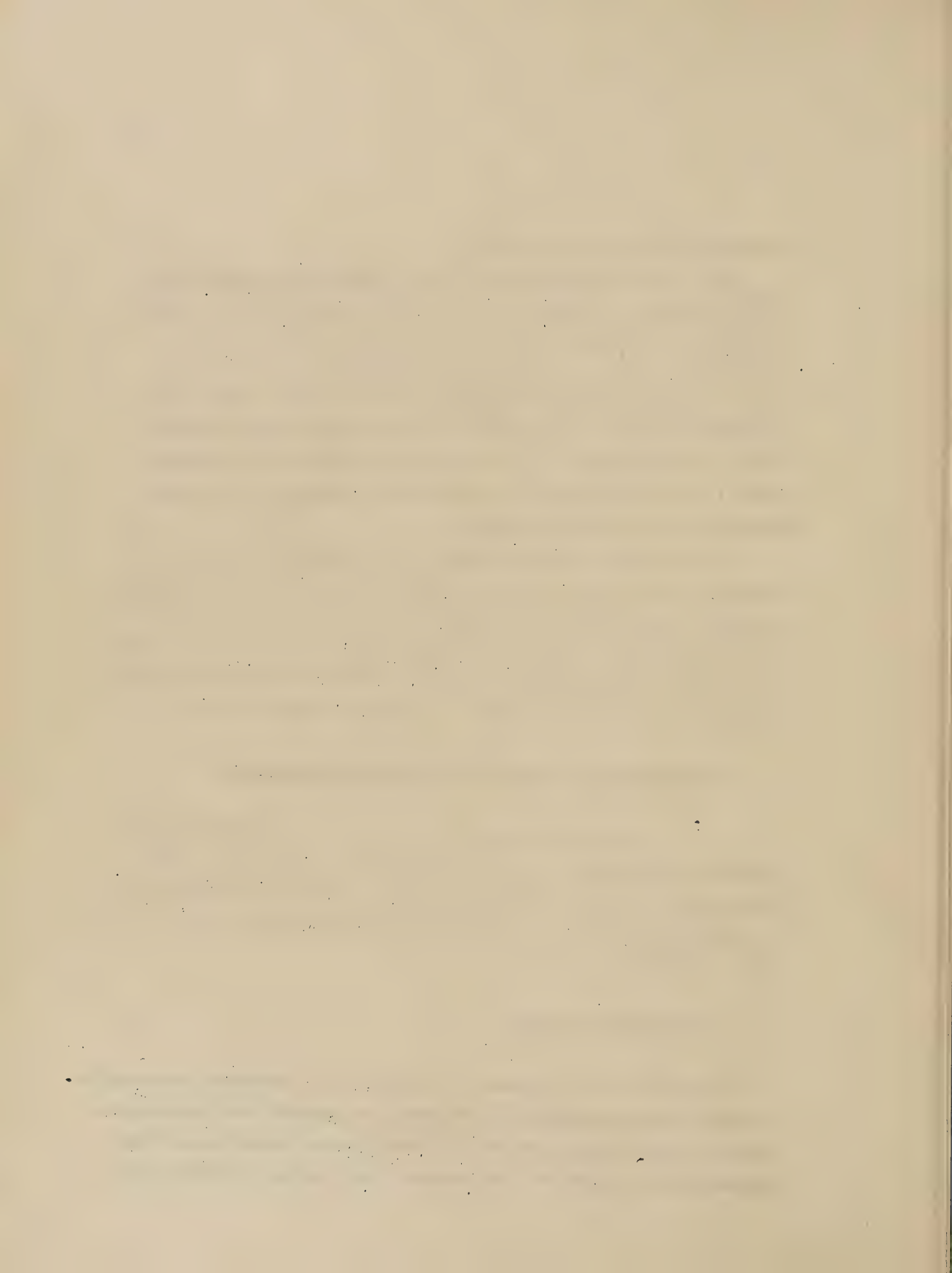
Il y a lieu de remarquer que cette perturbation provient du degré du vide. Avec le montage primaire et secondaire de pompage, le dernier stade étant une pompe à diffusion de mercure, le vide atteint était de l'ordre de 10^{-5} mmHg. Comme l'incidence de cette perturbation est peu importante pour l'étude des propriétés électriques, je n'ai pas jugé utile de modifier l'installation.

E - DISCUSSION - RESERVES ET LIMITES D'EXPERIENCE.

Cette discussion fera ressortir les difficultés expérimentales rencontrées, dont quelques unes n'ont pas pu être surmontées et qui ont limité de ce fait le champ d'investigation. La grande fragilité des échantillons à l'hydruration en est la cause principale.

I- Echantillon massifs.

La technique de mesure est classique et ne présente aucune difficultés. Des perturbations accidentelles peuvent être occasionnées par les contraintes que subit l'échantillon en certains endroits par suite de l'action de l'hydrogène. Quand elles atteignent une



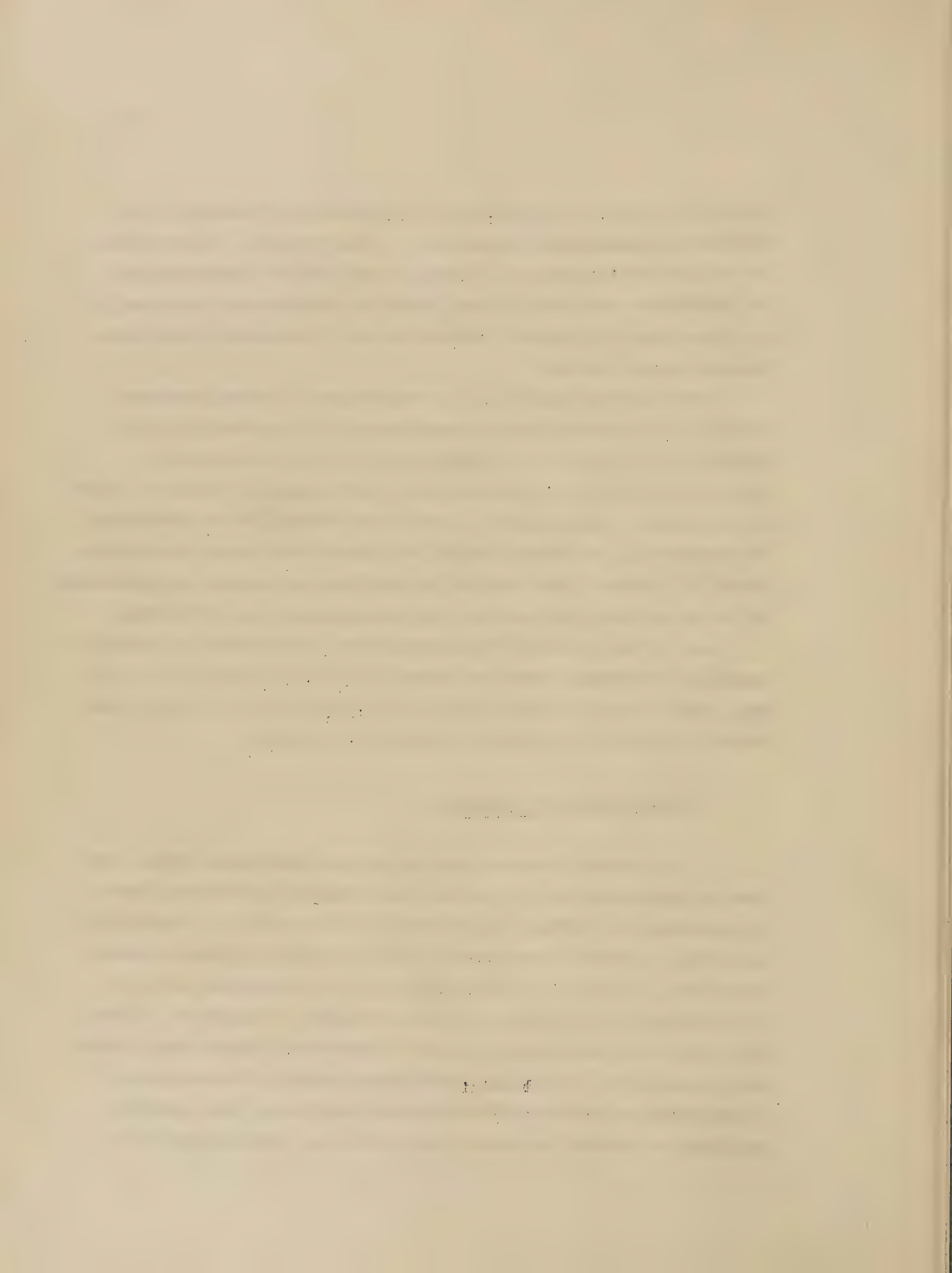
valeur critique, ces contraintes provoquent des fissures, et des déchirures apparaissent conduisant le plus souvent à des ruptures. Les valeurs critiques sont d'autant plus faciles à atteindre que la température est faible. Pour éviter la destruction des lames, il y a donc lieu d'effectuer l'absorption de l'hydrogène à des températures assez élevées.

Même dans ces conditions de températures élevées, quelques risques de déchirures internes subsistent. Elles entraînent une augmentation brusque de la résistance. Ainsi m'est apparue la nécessité de suivre l'évolution de la résistance électrique au cours de la réaction pour déceler la formation éventuelle des déchirures. Ces mesures qui au départ étaient utilisées comme moyen de contrôle furent à la base d'une étude de la cinétique par mesure de résistance, qui s'est avérée précieuse par les renseignements qu'elle donne.

Les fortes pressions d'hydrogène sont susceptibles de provoquer aussi des déchirures dans les échantillons. J'ai constaté en effet que, surtout pour la phase initiale de l'absorption, il était plus prudent d'admettre de faibles quantités d'hydrogène.

2- Echantillons en limaille.

Les causes d'erreur dans ce cas sont multiples. Elles sont dues en grande partie à la nature des contacts électriques. Après le phénomène de frittage qui se fait à 300°C environ, l'échantillon peut-être considéré comme massif, avec des imperfections en nombre très élevé. Le genre d'imperfections qui se rencontrent sont les joints de grains qui d'une part sont disposés au hasard et d'autre part comportent des concentrations d'impuretés d'oxyde assez fortes. Dans le cas d'un échantillon initialement massif, le même genre d'imperfections existe mais de moindre importance. Ceci pourrait expliquer en partie la grande résistivité des échantillons en li-



maille par rapport à celle des échantillons massifs.

... Sais que l'hydruration est accompagnée d'une dilatation dans le réseau, qui provoque en général un enlèvement dans la section. Dans le cas contraire, une pression supplémentaire s'exercera sur l'échantillon dont l'influence certaine sur la conductibilité n'est pas connue.

Toute variation dans le volume peut causer un défaut de contact par un enlèvement de surface; ce qu'on remarque quand on fait varier à l'échantillon des variations de température. Pour cela l'étude des variations thermiques de résistivité n'a pu être faite sur de tels échantillons.

Il y a lieu de préciser que certains métaux comme le gadolinium et le samarium se sont prêtés convenablement à l'étude, leur frittage s'étant effectué probablement dans de bonnes conditions. Par contre, les résultats obtenus sur d'autres métaux, en particulier le lanthane, étaient incohérents et la cause ne peut-être attribuée qu'au mauvais frittage de ces métaux. Rappelons que la température de recuit était de 500°C mais le processus de frittage était observé bien avant, au dessous de 300°C.

On comprendra ainsi aisément pourquoi cette technique a été abandonnée quand il a été possible d'utiliser des échantillons massifs. Malheureusement certains métaux des terres rares ne se prêtent pas au laminage, (probablement ceux présentant la structure h.c. et qui doivent être laminés dans des conditions spéciales) et l'effritement observé à l'hydruration pour d'autres métaux a rendu cette technique nécessaire dans quelques cas.

II - CHOIX DE LA TEMPERATURE D'ABSORPTION.

Le bon comportement des échantillons massifs à l'hydruration exige des températures supérieures à 400°C pour l'absorption de l'hydrogène. Une autre exigence pour la température d'absorption est im-



posée par l'équilibre thermodynamique.

En effet les isothermes pressions-compositions montrent que les conditions de pression peuvent ne pas être très différentes pour les températures inférieures à 400°C pour les deux possibilités de remplissage par l'hydrogène des sites disponibles du réseau cristallin. Etant donné les grandes variations de la résistivité provoquées par l'hydrogène en sites octaédriques, il a paru nécessaire d'utiliser des températures suffisamment élevées pour éviter le remplissage de ces sites en proportion plus ou moins grande avant que tous les sites tétraédriques soient occupés. Ainsi deux domaines de compositions seront bien distincts dans lesquels l'effet de chaque sorte de site sur la résistance sera mis en relief.

Une limite supérieure de température est imposée par les matériaux utilisés dans le porte-échantillon (serre-fils, connexions en cuivre ou en molybdène, pyrex) qui peuvent absorber l'hydrogène et fausser la détermination de la teneur de l'échantillon, soit attaquer l'échantillon. La température de 600°C ne fut jamais dépassée pour ces raisons.

En définitive, la température de 500°C a été choisie comme température d'absorption malgré quelques tentatives faites à des températures inférieures ou supérieures.



CHAPITRE III

EXPOSE DES RESULTATS SUR LES SYSTEMES Ln-H

A - RESULTATS CONCERNANT LE SYSTEME Ce-H

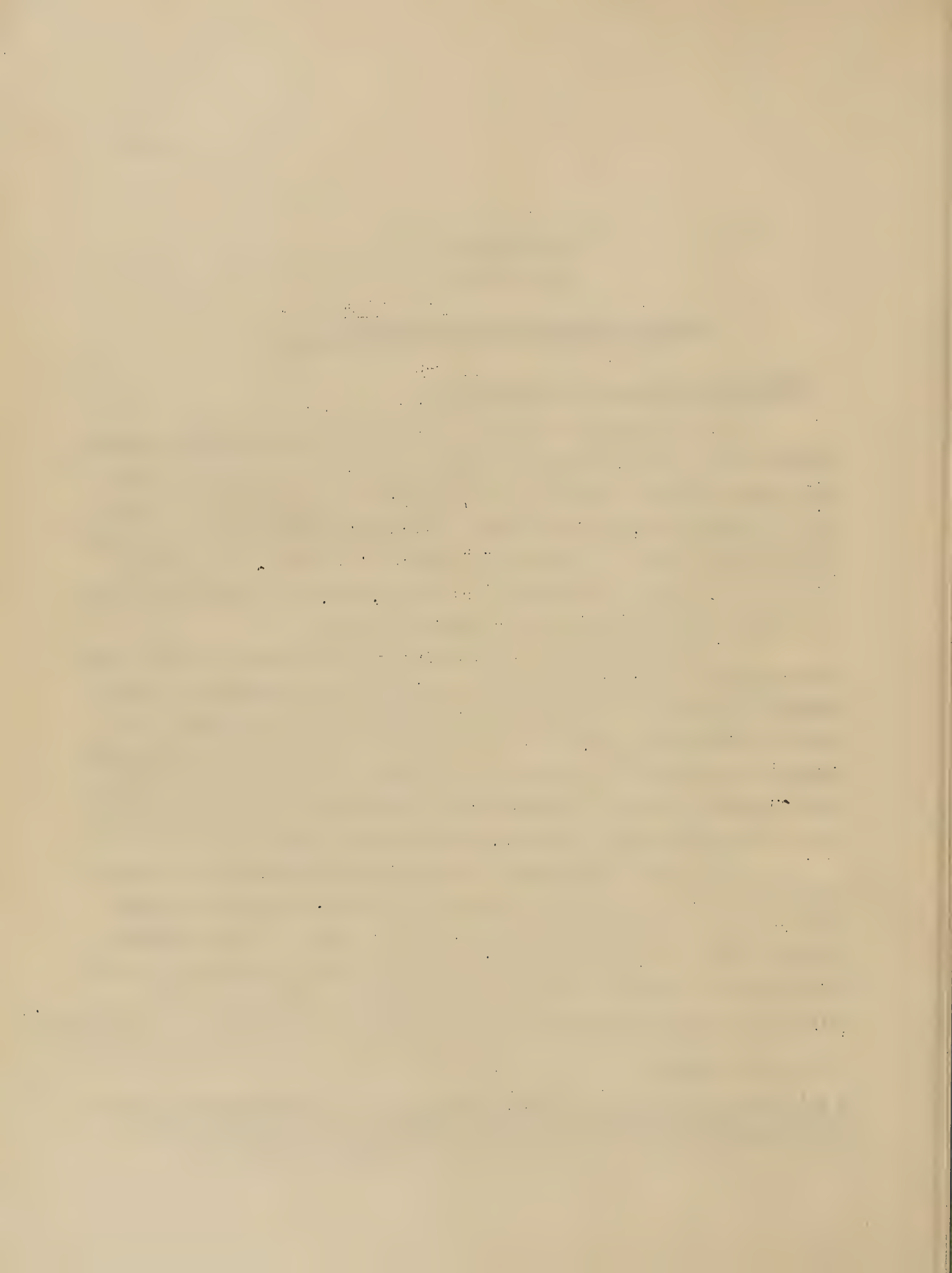
Les échantillons de cérium utilisés proviennent de deux origines différentes*. La pureté indiquée est supérieure à 99,8 %. Mais des manipulations mécaniques, sciage de petits blocs pour le laminage et élimination des couches d'oxyde par limage, occasionnent éventuellement un apport d'impuretés de fer. Un titrage de ce dernier s'est avéré indispensable et a été fait dans ce laboratoire** en fin d'hydruration des échantillons. Il a donné qdes pourcentages de l'ordre de 0,15 %.

Les déterminations de résistivité du cérium métal ont fait l'objet de plusieurs travaux dans un large intervalle de température. Des divergences quelquefois importantes apparaissent dans les résultats ; on peut les attribuer en général à des impuretés. Il est en effet établi que certaines impuretés (fer, calcium et magnésium) sont la cause le plus souvent d'anomalies dans les grandeurs physiques ainsi d'ailleurs que de décalage ou de disparition d'anomalies intrinsèques au métal pur.

Aux basses températures, les variations thermiques de la résistivité (51) (52) ont confirmé la présence d'une transformation de phase dans le cérium, antérieurement mise en évidence par les études thermomagnétiques (53) et dilatométrique (54). L'accroissement anormal de la conductibilité du cérium au dessous d'une température voisine de -170°C serait dû à un transfert électronique des couches 4f à la bande de conduction(55).

* Voir note page 89.

** La teneur en fer de différents échantillons a été déterminée au Laboratoire de Chimie Physique par Madame Piolet, dans le service que je dirige Mademoiselle Tribalat, Maître de Recherches au C.N.R.S. .



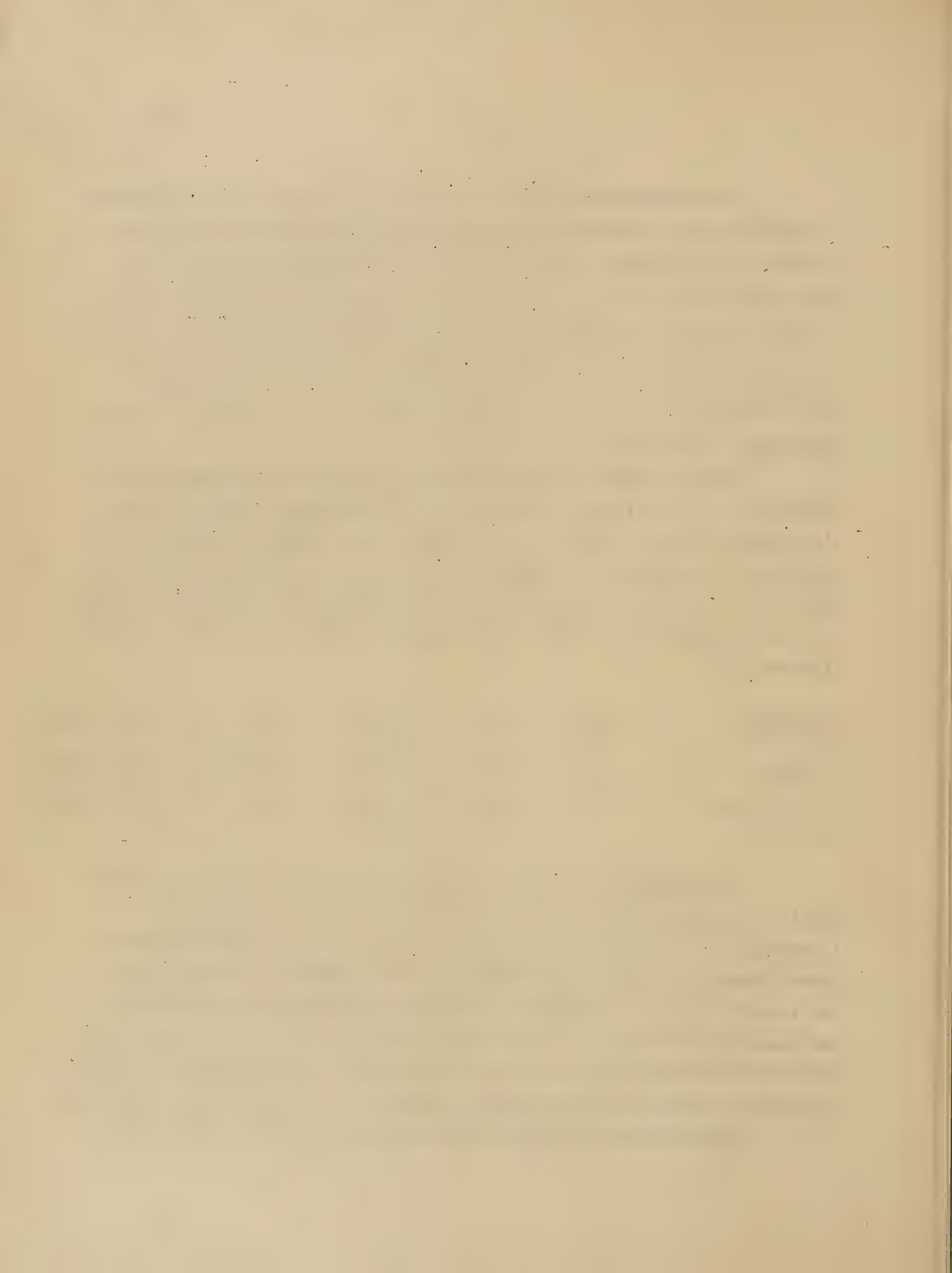
Aux températures élevées (25°-800°C), l'étude de la résistivité en fonction de la température ne révèle qu'une anomalie en phase solide, se situant au voisinage du point de fusion (56), elle consiste en une augmentation très forte de la résistivité dans un très court intervalle de température. Il est vrai que certains auteurs (57) signalent la présence de cette anomalie vers 400°C, mais le métal utilisé comportait un pourcentage élevé de fer (1 %), et l'étude de l'influence du fer sur les effets thermiques a relié l'importance du décalage des anomalies avec le pourcentage de fer (58).

Dans le domaine de température qui intéresse la présente étude (25°-800°C), les variations thermiques de la résistance électrique que j'ai obtenues sur des lames des deux origines mentionnées rejoignent les résultats de Spedding et collaborateurs (56). Les variations relatives de R/R_0 (R_0 à 25°C) avec la température sont sensiblement les mêmes que celles qu'on peut déduire des courbes données par ces auteurs. Le tableau suivant illustre cela.

Température	25°C	100	200	300	400	500
$R/R_{25^\circ\text{C}}$	1	106	115	126	135	143
$\rho/\rho_{25^\circ\text{C}} (56)$	1	107	117	127	134	141

Soulignons pour terminer, la diversité des valeurs de la résistivité à la température ambiante données par plusieurs auteurs. (5°). Il apparait à l'analyse de ces valeurs que en plus des impuretés, le traitement thermique intervient beaucoup. On doit remarquer, en effet, que les résistivités à la température ambiante des échantillons refroidis à des températures voisines du zéro absolu sont plus élevées que celles des échantillons ayant subi un traitement thermique à des températures élevées. Le cérium présente normalement une structure c.f.c. ($a = 5.14 \text{ \AA}$). (50) (8).

Trois sortes de données expérimentales ont été obtenues, elles



concernent :

- Le phénomène d'hydruration, par les variations de la résistance électrique des échantillons en fonction du taux d'hydrogène à la température constante de 500° C.

- Les variations thermiques de la résistance d'échantillons à différents taux d'hydrogène. Les variations sont obtenues à partir de 500°C par refroidissement.

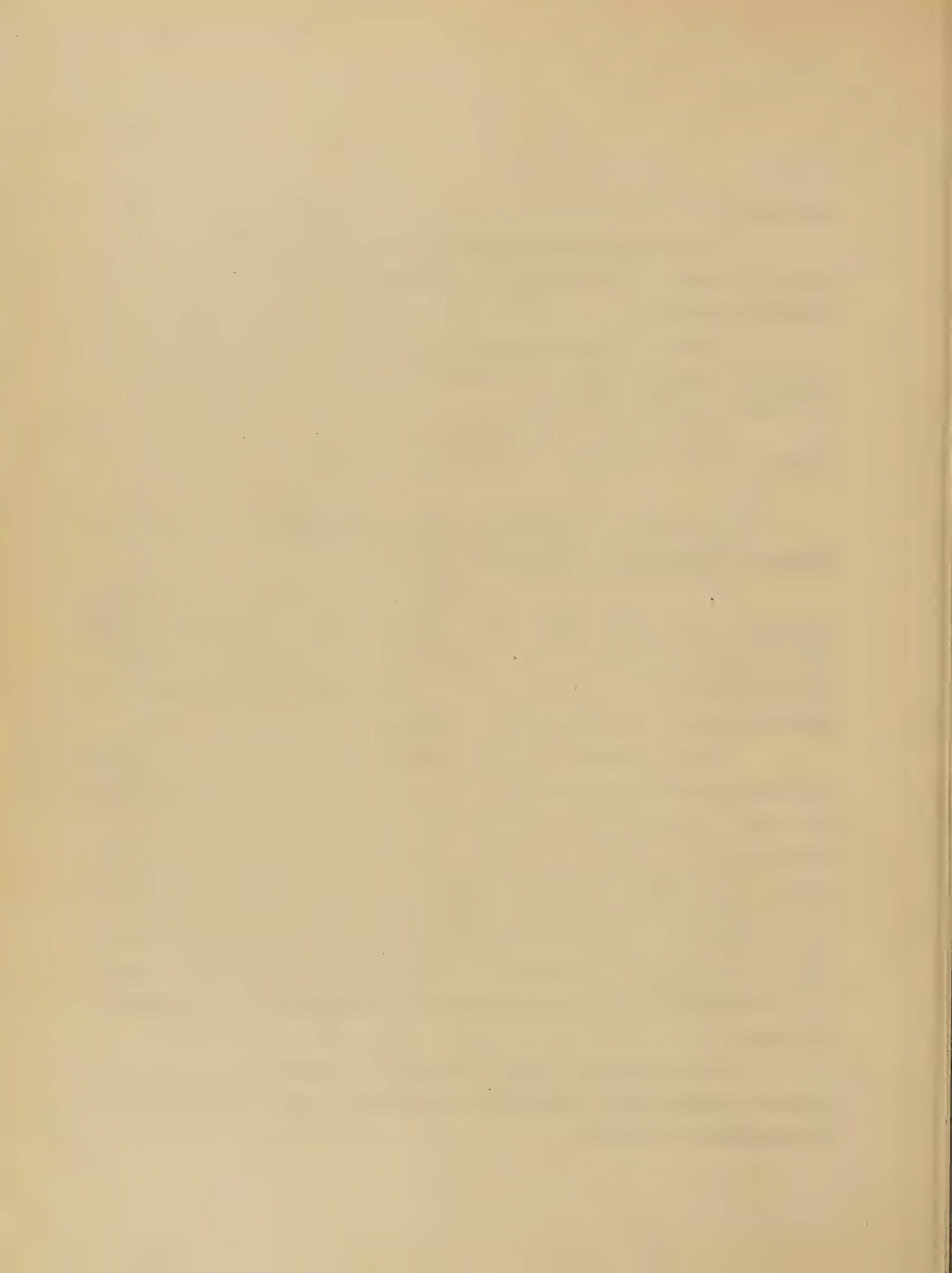
- L'étude cinétique par mesure de résistance électrique et parallèlement par détermination de la teneur en hydrogène.

I - Variations de la résistance électrique à 500° C en fonction de la teneur en hydrogène. graphiques (1) et (2).

Il a été procédé à l'hydruration, dans cette série d'expériences, par addition successive d'hydrogène en maintenant la température à 500° C, tant pendant les absorptions que tout au long de l'expérience. Comme on le verra plus loin, il s'est avéré, en effet, nécessaire de prendre cette précaution pour ne pas affecter les résultats par le refroidissement.

Sur le graphique (1) sont donnés différentes courbes concernant plusieurs échantillons hydrurés dans ces conditions. Après une augmentation plus ou moins marquée de R/R_0 (R_0 du métal à 500° C, comportant un maximum situé à environ 0.06 at.H/at.Ce, une diminution linéaire est notée jusqu'au voisinage de $CeH_{1.8}$. Au delà de cette composition une augmentation de R/R_0 est enregistrée, d'abord faible puis s'accroissant pour devenir après CeH_2 très forte et linéaire. Les deux domaines importants relatifs au phénomènes fondamentaux sont (0-2 at.H/at.Ce) et celui supérieur à 2at.H/at.Ce où le comportement de la résistance électrique est différent.

Pour faciliter l'exposé, nous allons procéder à l'analyse des courbes en considérant séparément les portions correspondant aux domaines de composition suivants :



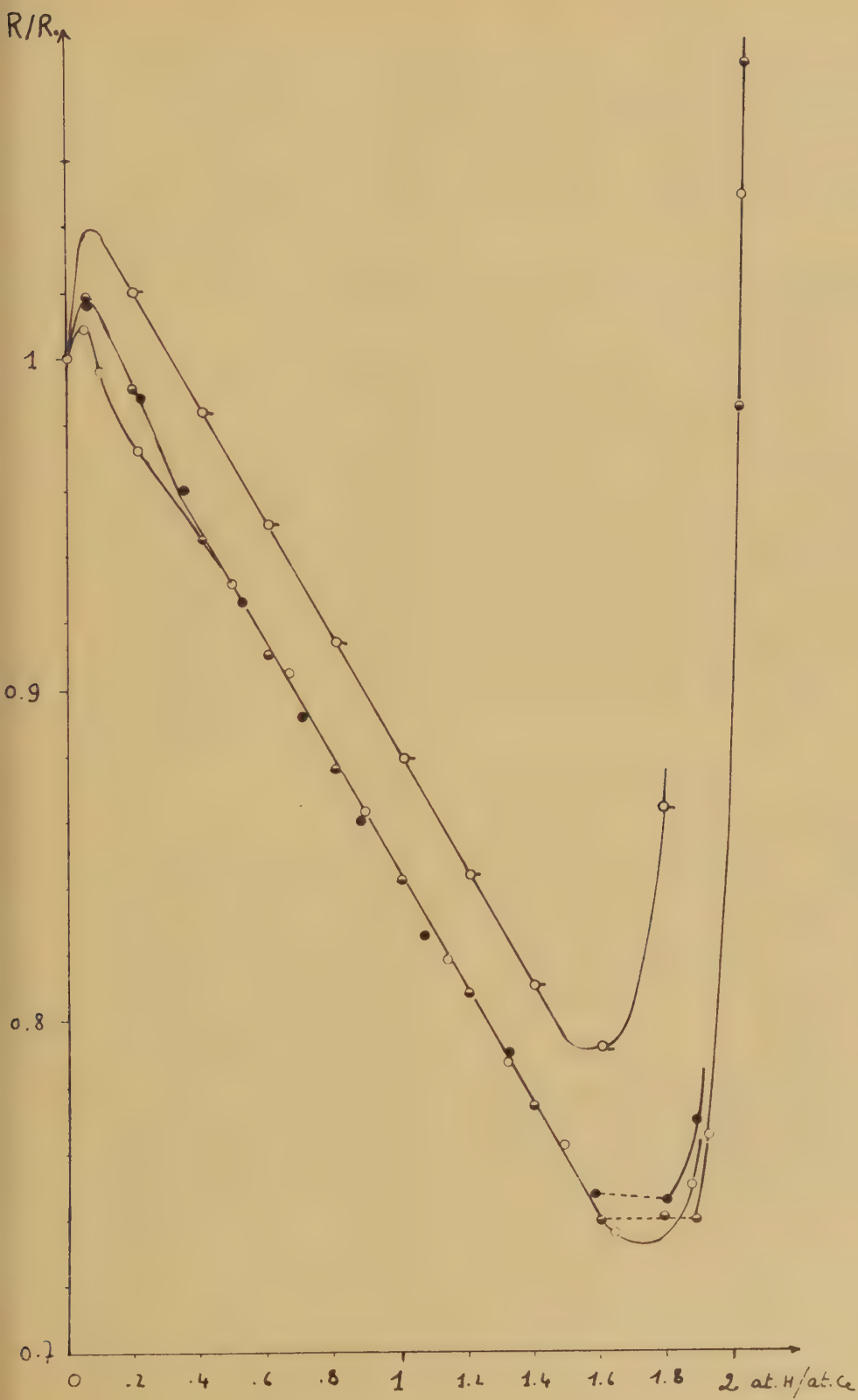


Fig: 1

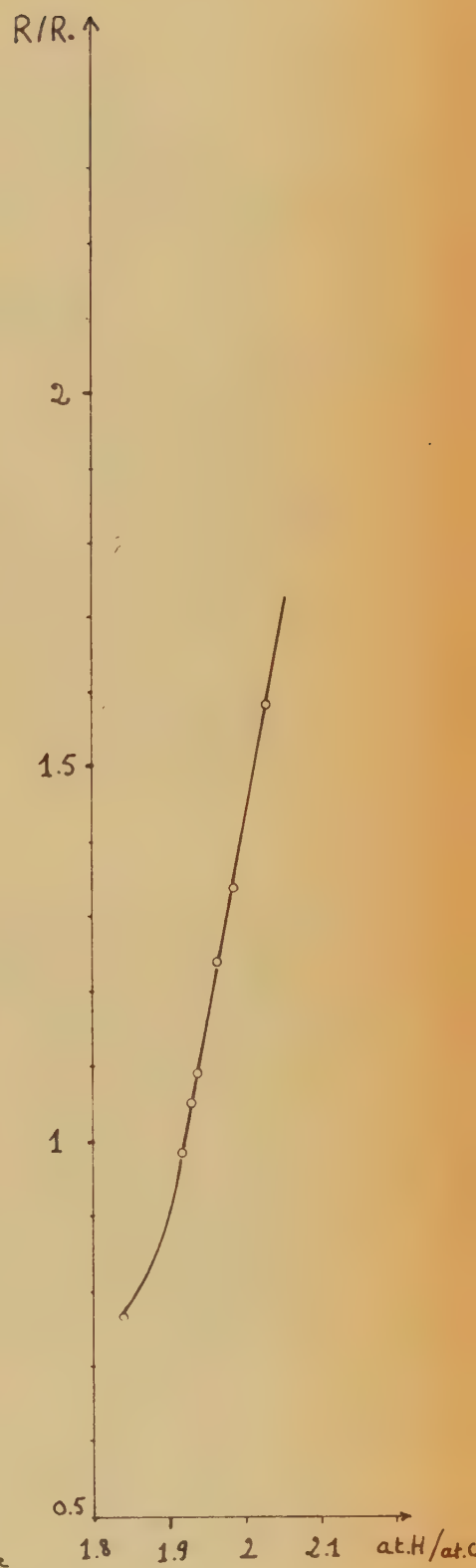


Fig: 2



(0 - 0.2 at.H/at.Ce) , (0.2 - 1.7 at.H/at.Ce)
(1.7 - 1.9 at.H/at.Ce) , (1.9 at.H/at.Ce - au delà).

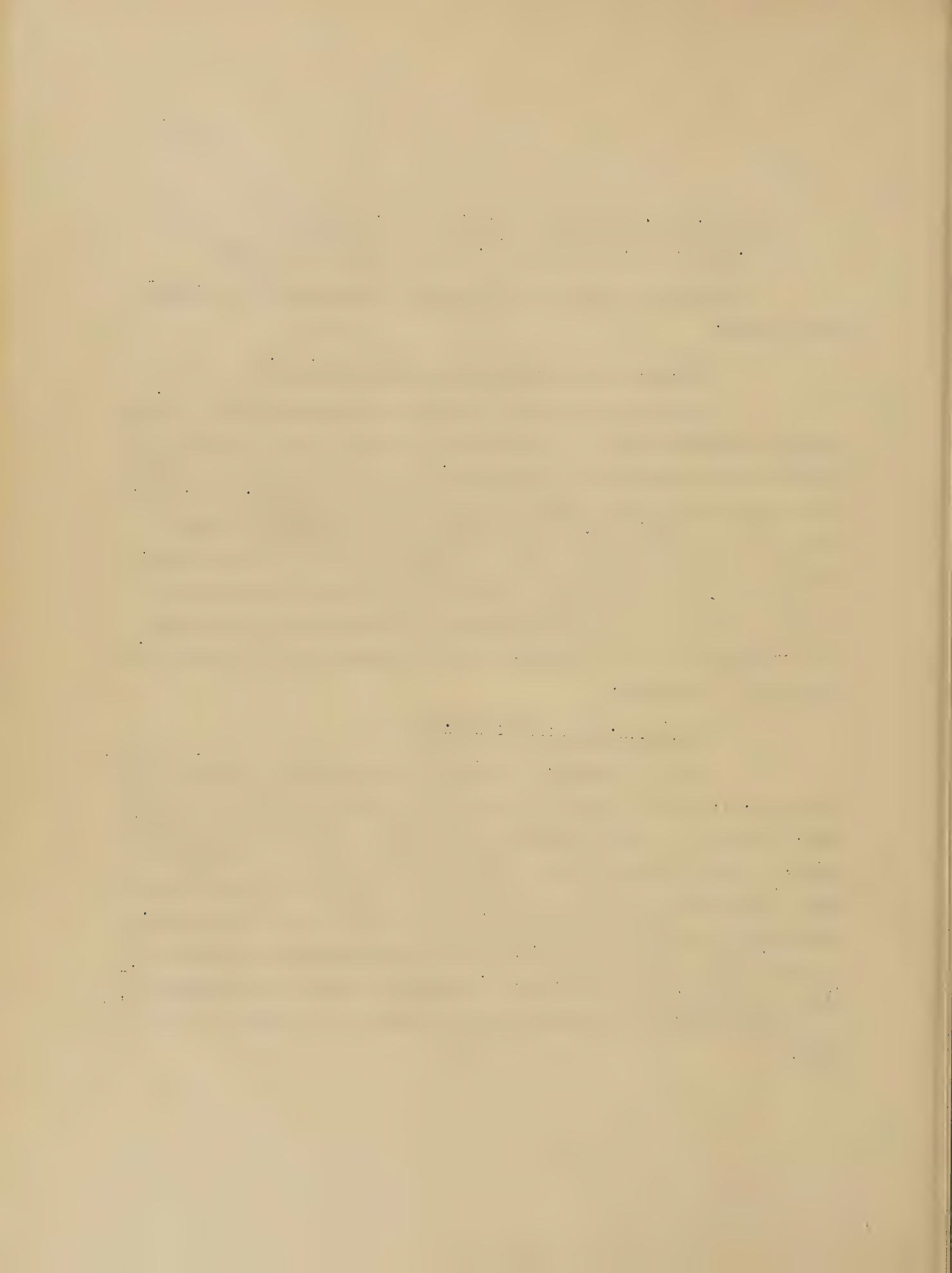
En fait, les compositions varient légèrement d'un échantillon à un autre.

1 - Domaine de composition (0 - 0.2 at.H/at.Ce).

Les toutes premières quantités d'hydrogène absorbé provoquent une augmentation de la résistance électrique qui est sensiblement la même pour la plupart des échantillons. Le phénomène débute toujours avec les premiers atomes absorbés et cesse généralement à 0.07 at.H/at.Ce pour tous les échantillons. Dans certains cas le maximum de R/R_0 peut atteindre des valeurs plus élevées ou exceptionnellement plus faibles. On verra dans leurs paragraphes relatifs, les aspects thermique et cinétique attachés à ce début d'absorption. Précisons toutefois que cette augmentation de la résistance est directement liée à un arrêt ultérieur de l'absorption.

2 - Domaine 0.2 - 1.8 at.H/at.Ce.

Dans ce domaine, les courbes correspondant à quatre échantillons (I,II,III,IV) présentent une décroissance linéaire et ont même pente. On peut les faire coïncider en effectuant sur chacune une translation, ce qui revient à faire abstraction de l'effet du phénomène du début d'absorption sur les résultats. Il y a lieu de remarquer que les résistances des échantillons métalliques R_0 à 500°C sont différentes, et que d'autre part les dimensions des lames diffèrent quelquefois du simple au double. Dans le tableau ci-dessous figurent les caractéristiques géométriques des échantillons considérés, leur poids, et leur résistance.



Echantillon	Longueur(m/m) ± 1	Largeur (m/m) ± 0.2	Epaisseur(m/m) ± 0.01	Poids(mg) ± 0.001	Ro(Ω)
I	105	1.1	0.10	0.950	1.007
II	67	1.7	0.13	1.240	0.323
III	62	1.6	0.13	1.125	0.371
IV	51	1.2	0.10	0.55	0.52

Cette partie des courbes correspond au phénomène fondamental d'hydruration avec la formation de CeH_2 .

Un point reste à éclaircir : il concerne la jonction des portions des courbes des deux domaines précédents. On constate que la partie linéaire ne débute pas toujours au maximum de R/R_o , mais après une diminution de la résistance, comme si l'augmentation du début d'absorption était atténuée et ne se conservait pas dans son intégralité.

3 - Domaine 1.7 - 1.9 at.H/at.Ce

Le diagramme des phases montre que le palier de l'isotherme pressions-compositions à 500° C s'arrête à 1.9 et non à 2 at.H/at.Ce, les valeurs non stochiométriques des rapports atomiques des constituants pour les composés interstitiels s'expliquent par la présence de sites non occupés ; la concentration de ces défauts augmente avec la température.

On pouvait donc s'attendre à ce qu'une discontinuité existe au voisinage de 1.9 at.H/at.Ce marquant la fin de la présence du métal et le début de la phase unique du domaine supérieur à CeH_2 . Mais deux facteurs peuvent intervenir dans cette région ; la ségrégation d'impuretés, le fer en particulier, et les états de faux équilibres créant un domaine de transition où les variations de la résistance électrique sont quelquefois incohérentes mais le plus souvent réguliers comme le montre le graphique (1).



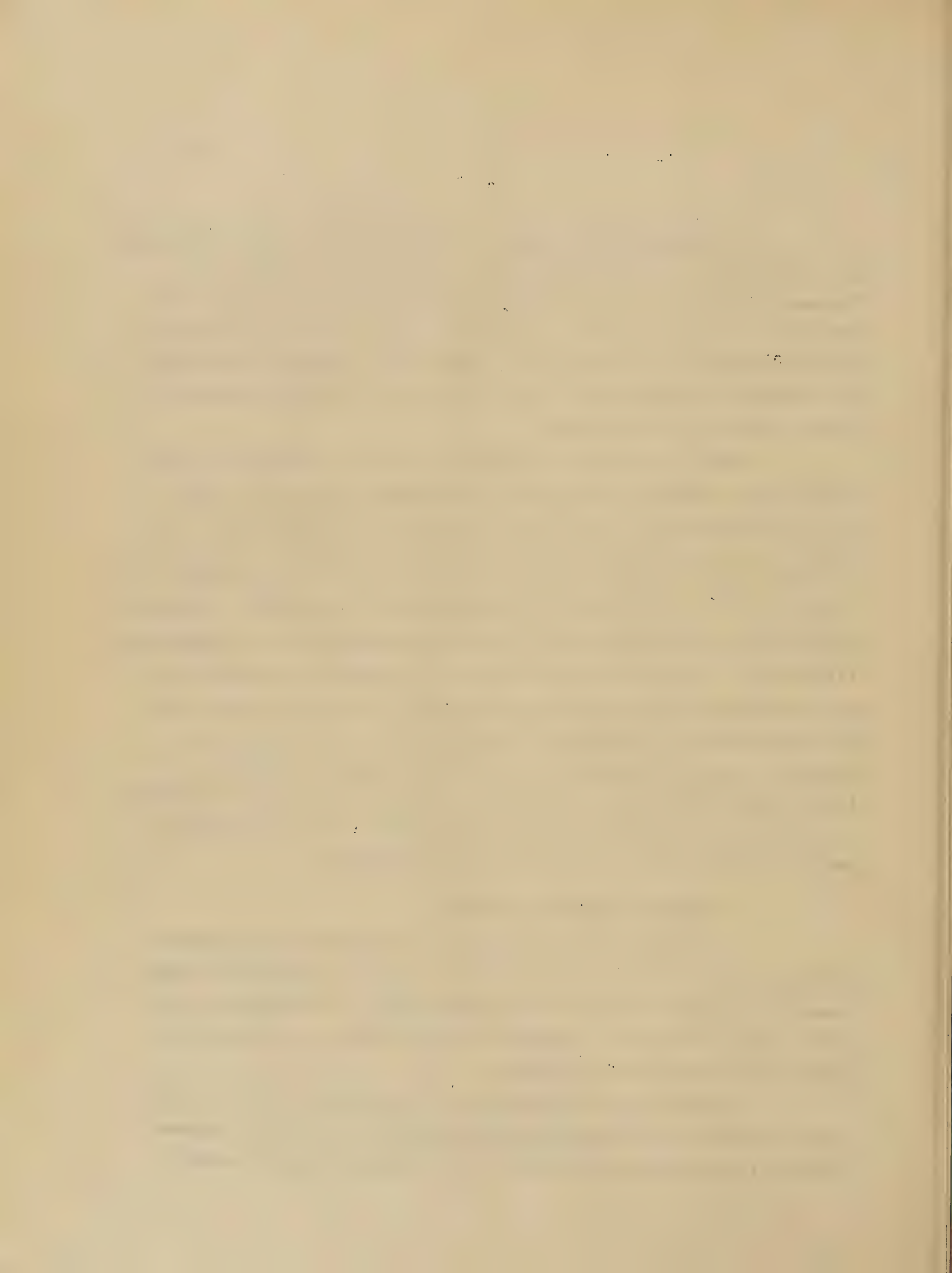
Le déplacement des atomes de fer, présents à l'état d'impuretés, par l'hydrogène au cours d'hydruration et leur précipitation en amas ferromagnétiques a été mis en évidence par Albany (18). Celui-ci a montré que la teneur en fer des échantillons et les conditions d'hydruration déterminent la composition du système Ce-H à laquelle se manifeste l'anomalie ferromagnétique ; en tout cas elle s'observe inévitablement avant la fin du palier.

Comme on le verra au paragraphe suivant, l'hydrogène en site octaédrique, augmente la résistance électrique. Pour un état d'équilibre thermodynamique réel, l'occupation des sites octaédriques n'est stable que dans la mesure où tous les sites tétraédriques susceptibles de l'être soient remplis. Mais il peut arriver que certains éléments métalliques soient soustraits à la diffusion de l'hydrogène, par conséquent un début d'occupation des sites octaédriques pour une composition inférieure à 1.9 at.H/at.Ce peut être mis facilement en évidence par une augmentation de la résistance électrique. Cet état de faux équilibre peut persister. Une addition supplémentaire et suffisante, augmentant le degré d'occupation des sites octaédriques, provoquera à leurs dépens l'hydruration d'éléments métalliques précédemment bloqués ; la diminution de la résistance électrique dans ce cas ne correspond pas à la variation de la composition de l'échantillon.

4 - Domaine supérieur à CeH1.9

A ce stade de l'hydruration, l'échantillon ne comporte pratiquement plus d'éléments métalliques. On peut le considérer comme formé dans sa quasi totalité d'un hydrure CeH_2 . A la température de 500° C ainsi que pour les températures inférieures, la pression, de quelque 10^{-3} mm Hg, est négligeable.

En ajoutant de l'hydrogène, une augmentation de la résistance électrique de l'échantillon est enregistrée. La loi de variation est linéaire dans les limites de l'expérience jusqu'à environ



2.25 at.H/at.Ce. Parallèlement à cette augmentation de la résistance, les pressions d'équilibre deviennent plus importantes, à 500° C elles sont très fortes au delà de CeH_2 . La pression d'hydrogène dans l'enceinte à 2.25 at.H/at.Ce est de 300 mm Hg environ.

Pour une variation $\Delta C = 0.05$ at.H/at.Ce à $CeH_{2,25}$, par exemple, il faut une variation $\Delta p = 150$ mm.Hg. Dans le cas de mes expériences, étant donné le poids de l'échantillon et le volume étalonné servant à la détermination des quantités d'hydrogène, un taux de 0.05 at.H/at.Ce correspond une dénivellation de 1 mm.Hg, pendant que le rapport R/R_0 varie de 0.25. La disproportion entre les variations de la résistance électrique et celles de la teneur en hydrogène augmente énormément l'incertitude sur les résultats expérimentaux.

En admettant la linéarité de la courbe représentative jusqu'à CeH_3 le rapport R/R_0 serait de 5 pour l'hydrure le plus riche. Je montrerai plus loin quelle est la limite de cette extrapolation.

II - Variations de la résistance en fonction du taux d'hydrogène pour différentes températures. Graphiques (3) (4).

On a vu précédemment que l'absorption à des températures inférieures à 400° C était difficile à obtenir et qu'elle s'accompagnait presque toujours de ruptures dans la lame. Certaines tentatives d'absorption à ces températures ont été faites toutefois, et les conclusions qu'on peut tirer se résument en quelques points :

- La réaction, quand elle a lieu, est lente pour les températures supérieures à 300°C, elle est soit inexistante soit brutale pour les températures inférieures à 300° C.

- La réaction se localise autour des points faibles (lignes de pliage, zones de striction...) de la lame et généralement un effondrement de ces régions accélère l'absorption ; la formation de déchirures provoque pareillement l'absorption par la formation de surfaces fraîches.



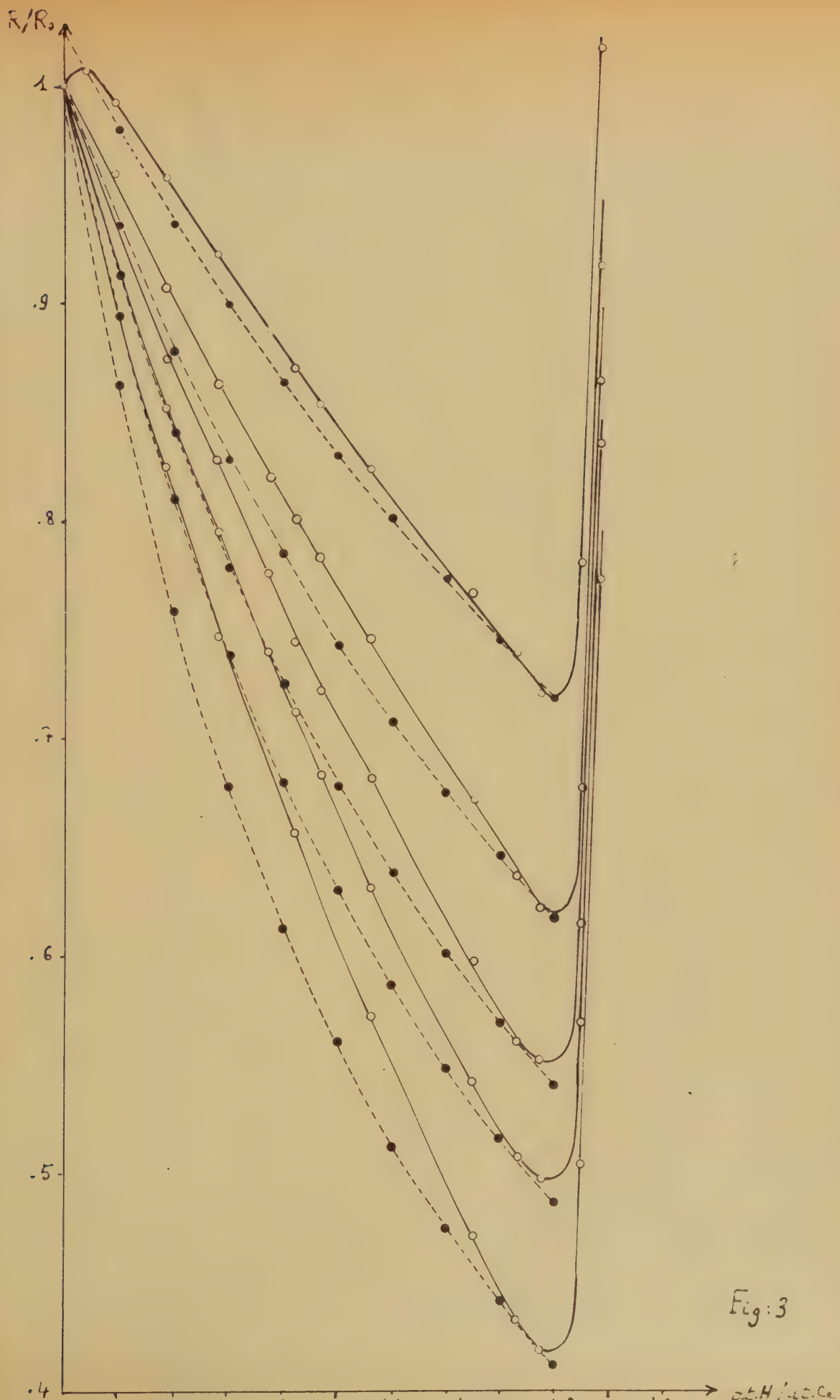


Fig:3



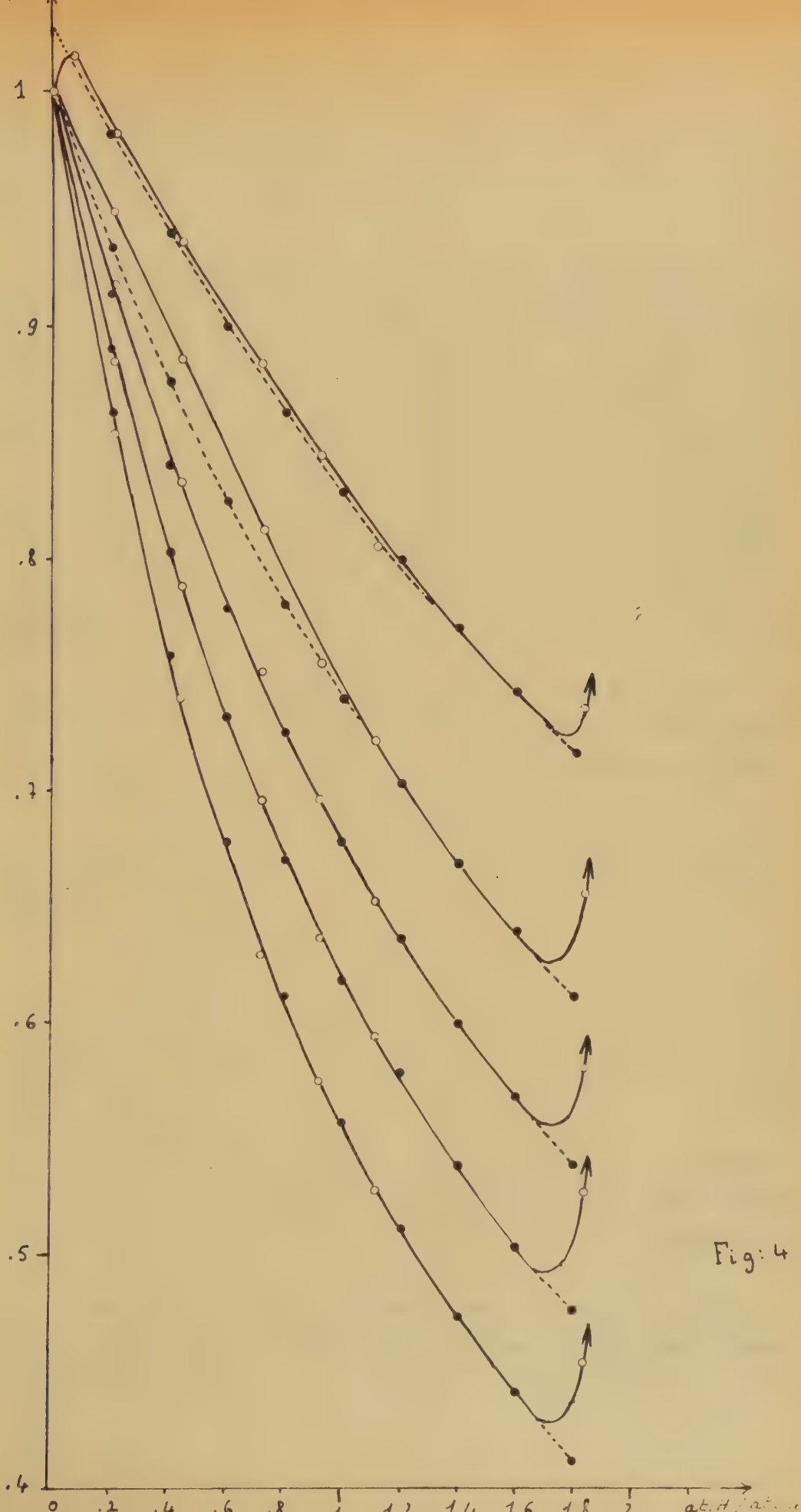


Fig: 4

- La résistance électrique varie d'une façon très incohérente au cours d'une addition. En l'absence de toute pression d'hydrogène dans l'enceinte et à une composition bien inférieure à 2.at.H/at.Ce le recuit à des températures supérieures (600° C par exemple) diminue la résistance malgré une constance pendant plus de 24 heures avant le recuit.

Ces observations expérimentales seront explicitées plus loin et reliées à des considérations sur la mobilité de l'hydrogène en fonction de la température. On notera dès maintenant que d'après le schéma du diagramme des phases, la solution solide d'hydrogène atomique dans le métal (phase α) n'apparaît de façon sensible qu'au dessus d'une température au voisinage de 400°C.

Les variations de R/R_0 en fonction du taux d'hydrogène à 400°, 300°, 200°, 25° C sont obtenues en refroidissant, après chaque addition d'hydrogène admis à 500° C et une fois l'équilibre atteint. Au réchauffement les mêmes résultats sont observés.

Deux réseaux de courbes relatifs à deux échantillons sont donnés (graphiques (3), (4)). R_0 est la résistance du métal à la température de l'isotherme.

1 - Domaine 0 - 0.2 at.H/at.Ce.

L'anomalie de début d'absorption de l'isotherme à 500° C n'est pas affectée par le refroidissement. Les variations de R/R_0 dans ce domaine sont les mêmes que celles qu'on obtiendrait sur un échantillon non refroidi.

Pour les autres isothermes aucune anomalie n'est observée dans ce domaine et les variations de R/R_0 en fonction du taux d'hydrogène sont linéaires et décroissantes comme le montre les graphiques (3) (4).

Signalons à ce propos qu'après une hydruration à 550° C ou 600° C, un refroidissement à 500° C fait disparaître l'anomalie pour cette dernière température.

• cette dernière température.

2 - Domaine 0.2 - 1.8 at.H/at.Ce.

Comparons les isothermes correspondant à 500° C des graphiques (3) (4) et du graphique (1). Une différence essentielle apparaît dans la loi des variations de R/R_0 en fonction du taux d'hydrogène. Dans un cas les variations sont linéaires dans tout le domaine considéré et dans l'autre cas les courbes présentent une convexité vers l'origine. Les conditions d'hydruration sont pourtant les mêmes; par contre dans le second cas une série de refroidissements ont été effectués.

Les autres isothermes présentent une courbure analogue. Comme on peut le remarquer en comparant les isothermes d'un même graphique, la courbure est d'autant plus importante que la température est plus faible.

Par ailleurs le nombre d'additions suivies de refroidissement et la vitesse à laquelle est effectuée le refroidissement ont un effet certain sur cette anomalie. Pour cela j'ai procédé à une série d'expériences dans lesquelles je faisais varier ces deux facteurs. Il résulte des observations que j'ai pu faire que plus le nombre d'additions suivies de refroidissement était important et plus la courbure était forte. De même des refroidissements effectués rapidement avaient le même effet. La courbure dans ce cas tend vers une valeur limite (cas du graphique (4)). Par contre pour un nombre limité d'additions suivies de refroidissements effectués lentement les isothermes tendent vers la représentation linéaire, cas du graphique (3).

Nous ne pouvons comparer le cas où l'échantillon est refroidi et le cas où il ne l'est pas qu'en considérant les isothermes à 500° C. On constate que le refroidissement, en agissant sur les variations de R/R_0 dans le domaine 0.2 - 1.8 at.H/at.Ce n'affecte ni la valeur de R/R_0 au maximum du début d'absorption ni la valeur à 1.8 at.H/at.Ce qui représente à peu près le rapport R/R_0 pour l'échantillon complè-

tement hydruré. En effet les valeurs minima de R/R_0 données par les graphiques (1) (3) (4) et qui correspondent à une composition voisine de $CeH_{1,8}$ sont approximativement les mêmes.

Cette constatation est importante car elle permet de considérer les valeurs de R/R_0 au voisinage de CeH_2 , à $500^\circ C$ ainsi qu'à 400° , 300° , 200° et $25^\circ C$ obtenues par l'expérience comme étant celles qui correspondent au phénomène fondamental, aux erreurs de mesure près. Il y aurait des corrections à faire quant à l'influence des impuretés et d'autres facteurs qui seront le sujet du paragraphe suivant. En tout cas les valeurs qu'on tire des graphiques (3) et (4) et qui concernent deux échantillons où l'importance du refroidissement donc de l'anomalie de courbure n'est pas la même, sont approximativement égales.

Si à $500^\circ C$ l'hydruce CeH_2 est plus conducteur que le métal, aux températures inférieures il l'est encore davantage. Les valeurs de R/R_0 de l'hydruce (CeH_2) tirées des graphiques (3) et (4) et qui correspondent à la composition 1.9 at.H/at.Ce sont données dans le tableau ci-après, ainsi que les résistivités ρ du cérium métallique qu'on peut déduire de la courbe de résistivité en fonction de la température donnée par Spedding et coll. (56).

Pour donner un sens plus physique aux résultats nous allons calculer les résistivités de l'hydruce.

Notons que $R/R_0 = \rho/\rho_0 \times \ell/s \times s_0/\ell_0$.

D'autre part l'augmentation de volume provenant de la dilatation de la maille cristalline est isotrope et on a :

$$\ell = \ell_0 (1 + \alpha) \quad \text{et} \quad s = s_0 (1 + \alpha)^2$$

étant la variation relative de la maille de l'hydruce soit

$$\alpha = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} = \frac{5.58 - 5.14}{5.14} = 0.085$$

Ainsi

$$R/R_0 = \rho/\rho_0 \times 1/(1 + \alpha) \quad \text{et} \quad \rho = \rho_0 \quad R/R_0 (1 + 0.085)$$

Temp. en °C	500°	400°	300°	200°	25°
R/R ₀	0.72	0.62	0.55	0.495	0.41
R/R ₀ (1 + 0.085)	0.781	0.67	0.595	0.537	0.445
ρ_0 en 10 ⁻⁶ ohmcm	104	100	94	87	74
ρ en 10 ⁻⁶ ohmcm	81.2	67.0	56.5	47.2	32.9
$\rho_0 - \rho$ en 10 ⁻⁶ ohmcm	23.8	33	39.5	40.8	41.1

Les valeurs de $\rho_0 - \rho$ montrent qu'à partir d'une température voisine de 200°C les variations thermiques de la résistivité de CeH₂ deviennent linéaires et égales à celles de la résistivité du métal. C'est un point majeur pour le phénomène d'hydruration, car il précise la nature de la décroissance de la résistance électrique quand on passe du métal à la phase CeH₂ (15).

3 - Domaine 1.7 - 1.9 at.H/at.Ce.

Pour l'isotherme à 500° C, aucun effet du refroidissement n'est constaté. Pour les températures inférieures à 500° C il doit en être de même, vu que les deux modalités de refroidissement n'occasionnent aucune différence dans l'allure des courbes.

On a indiqué précédemment que l'augmentation de la résistance dans ce domaine serait due aux impuretés, en particulier le fer, et à des états de faux équilibre. On constate qu'au températures inférieures à 500° C, cette augmentation prend de l'importance. En effet pour l'isotherme à 25° C, le redressement de la courbe est plus

fort et commence même en retrait de celui de l'isotherme à 500° C. Il est normal qu'il en soit ainsi si on attribue ce phénomène à la présence d'impuretés de fer en amas ferromagnétiques qui diffuseraient d'autant plus les électrons que la température est faible. Par ailleurs il est aussi normal de penser que la précipitation du fer en amas se réalise plus facilement et pour des quantités plus faibles qu'à 500 ° C.

Les graphiques (3) et (4) montrent que ces portions des courbes présentent la même allure sans différence appréciable ; c'est qu'en réalité l'incidence de tels phénomènes sur la résistance électrique n'est pas importante.

L'effet des états de faux équilibre ne change pas avec la température étant donné qu'au refroidissement ces états ne peuvent que se maintenir car dans ce domaine de composition il n'y a pas de pression d'hydrogène appréciable pouvant rompre ces faux équilibres par une absorption d'hydrogène.

4 - Domaine supérieur à $\text{CeH}_{1.9}$

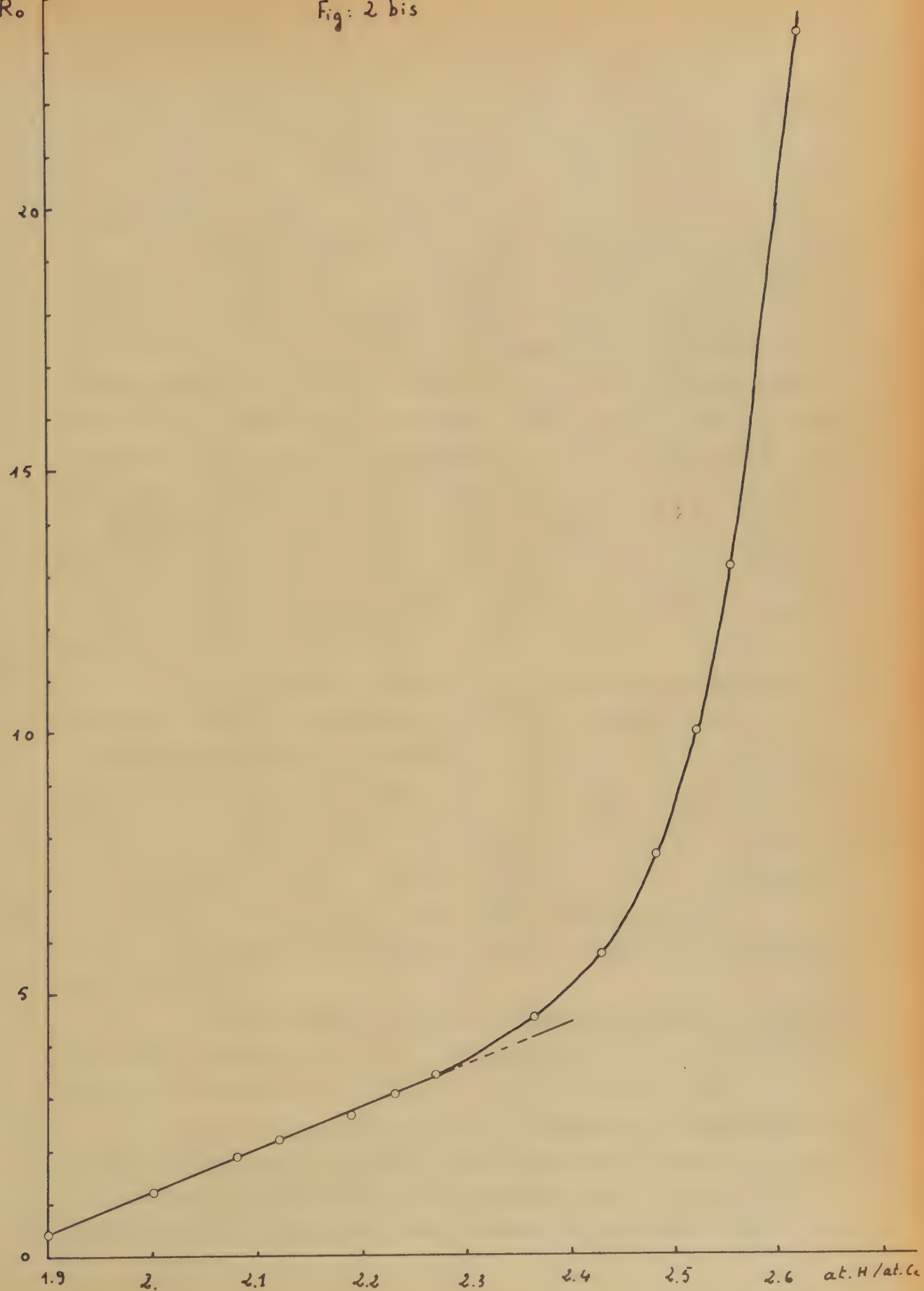
L'utilisation des lames nécessite des températures assez élevées pour l'absorption de l'hydrogène ; les difficultés expérimentales sont dues surtout aux pressions très fortes nécessaires à l'équilibre. Il s'ensuit d'autre part une imprécision sur la teneur en hydrogène. Ce qui explique que dans ce domaine les résultats ne sont pas complets.

Il a été possible, tout de même, d'atteindre les compositions voisines de 2.9 at.H/at.Ce en refroidissant lentement l'échantillon de 500° C vers la température ambiante, la pression de l'hydrogène étant supérieure à 35 cm Hg. Les compositions supérieures à 2.5 at.H/at.Ce ne sont réalisées qu'au bout d'un mois. Par ailleurs, il s'est avéré inutile de considérer les résultats concernant les hydrures de composition supérieure à 2.62 at.H/at.Ce, car les données expérimentales



$\frac{R}{R_0}$

Fig: 2 bis





étaient incohérentes.

L'isotherme $f(R/R_0, C) = 0$ à 25° , (figure 2 bis), est relative au domaine (1.9 at.H/at.Ce - 2.62 at.H/at.Ce). La courbe admet deux parties distinctes : une première partie linéaire croissante de 1.9 at.H/at.Ce à 2.25 at.H/at.Ce, une deuxième partie courbe pour le domaine supérieur où les variations de la résistance électrique sont relativement importantes. La différence entre la loi de variation dans le premier domaine et la loi de variation dans le deuxième domaine est très nette. La composition de séparation est à peu près 2.25 at.H/at.Ce et serait probablement la même à toute température, car on a vu qu'à 500° C l'isotherme est une droite jusqu'à cette composition. Signalons qu'à 25° C et pour des compositions voisines de 2.9 at.H/at.Ce la valeur de la résistance a été trouvée égale à 900Ω c'est-à-dire R/R_0 2500.

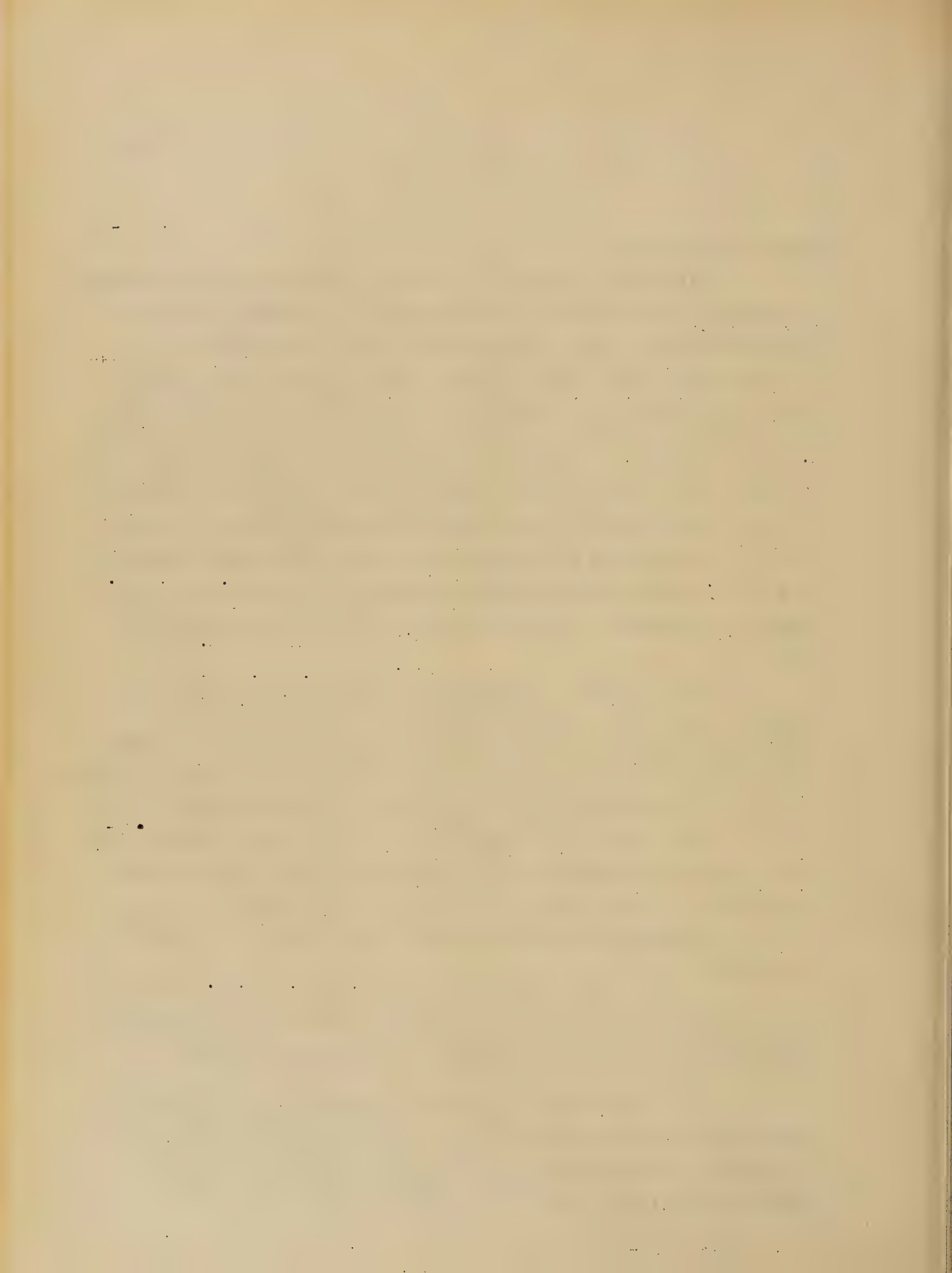
Des variations thermiques de la résistance électrique de différents hydrures à composition fixe ont été obtenues entre la température ambiante et la température à laquelle un début de désorption est observée dans l'enceinte. Pour l'hydrure le plus riche une détermination à la température de l'azote liquide a paru nécessaire.

Les courbes I, II (figure 3 bis) et III, IV, V (figure 4 bis) sont relatives aux hydrures dont la composition prend respectivement les valeurs : 2.154, 2.237, 2.365, 2.485, 2.62 at.H/at.Ce.

Plusieurs observations peuvent être dégagées à l'analyse de ces courbes :

a - Les courbes III, IV et V indiquent la présence d'un caractère semi-conducteur; après un accroissement très fort, la résistance accuse un fléchissement pour II et IV et une diminution pour V.

b - La température à laquelle l'anomalie de fléchissement est observée est d'autant plus petite que l'hydrure est plus riche et que le caractère semi-conducteur est plus marqué. Pour la composition 2.62 at.H/at.Ce, cette température critique est estimée à -35° C.



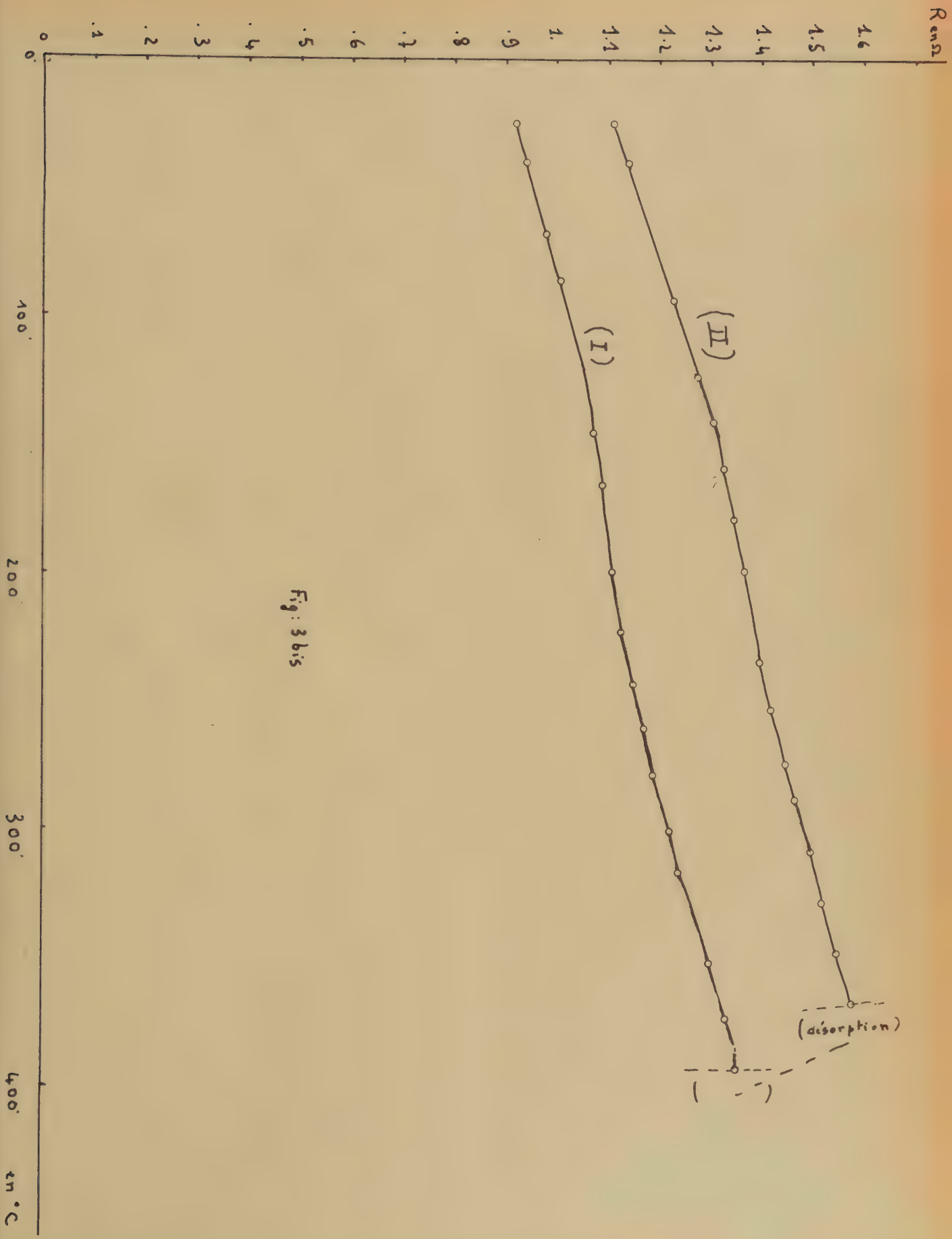
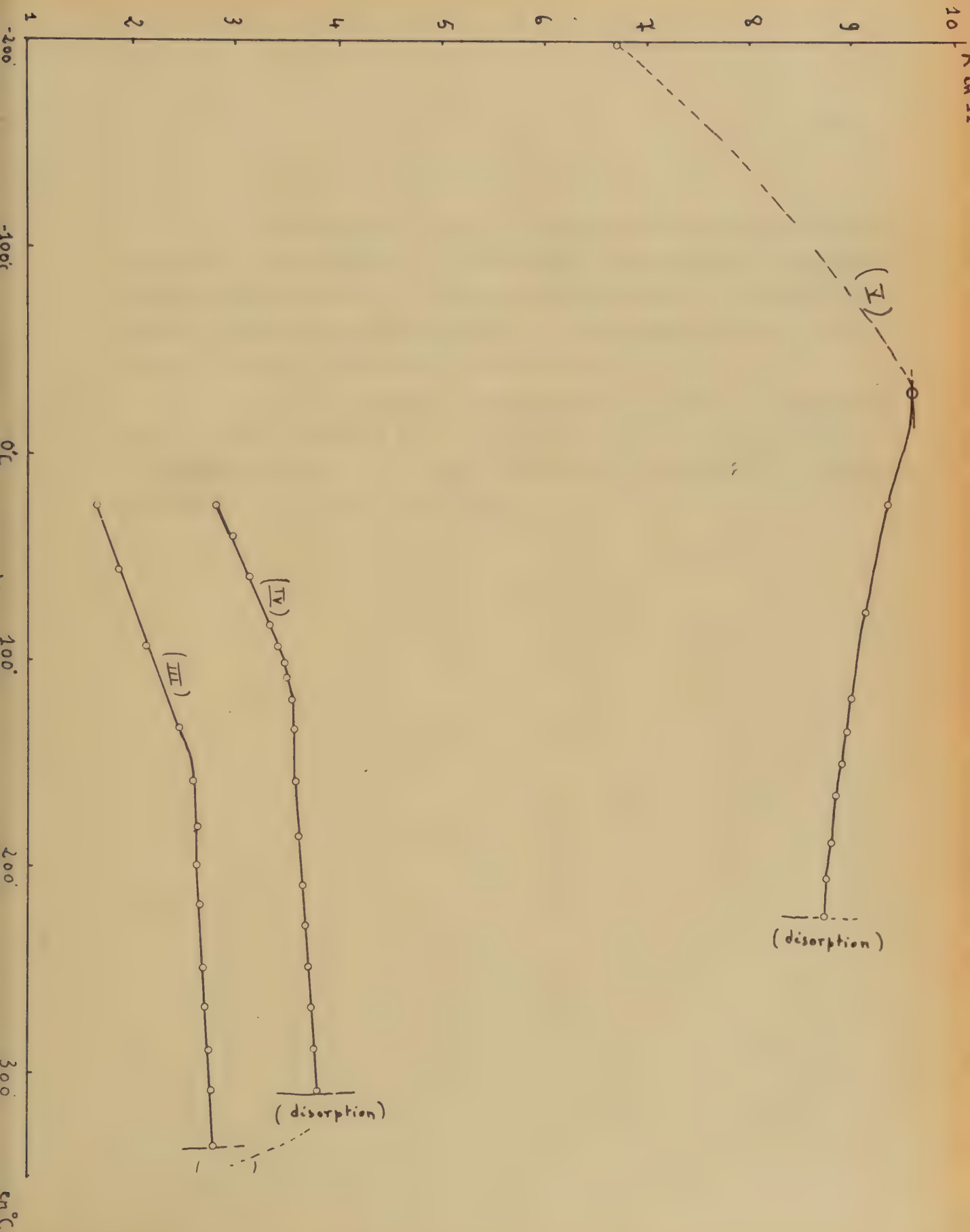


Fig: 3 bis





c - Les courbes I et II n'indiquent pas un caractère semi-conducteur, les variations de la résistance sont régulières à part une petite anomalie vers 200° C qui peut être attribuée à la présence de lacunes d'atomes métalliques propres au réseau dihydruure. Cette anomalie est également apparente sur les courbes III et IV.

d - Remarquons que les compositions relatives aux courbes III, IV et V sont supérieures à la composition critique 2.25 at.H/at.Ce de l'isotherme $f(R/R_0, C) = 0$ (fig. 2 bis) et que les compositions relatives aux courbes I et II sont inférieures.

III - Cinétique de l'hydruration à 500°-

L'étude de la cinétique d'hydruration est faite par détermination simultanée de la résistance électrique et de la teneur en hydrogène au cours de l'évolution du système Ce-H, jusqu'à ce que soit atteint l'équilibre thermodynamique.

Les trois grandeurs considérées sont la résistance électrique relative R/R_0 (R_0 résistance électrique du métal à 500°C), la quantité d'hydrogène absorbées, exprimée en nombre d'atomes H par atome de cérium (C) (ou éventuellement la pression d'hydrogène P dans l'enceinte), et le temps t. Les trois courbes représentatives pour chaque expérience (absorption d'une quantité déterminée d'hydrogène) seront R/R_0 et C en fonction du temps, et R/R_0 en fonction de C déduites des deux précédentes.

Toutes les hydrurations ont été faites à 500°C. En effet pour les températures inférieures la réaction a lieu brutalement après un temps d'induction très variable dépendant fortement de l'état de surface de l'échantillon (5); les résultats sont alors irréguliers et difficilement utilisables. Il y a lieu de signaler qu'aux températures < 400°C où la phase α est presque inexistante, l'hydruration (formation de CeH_2) se fait très localement et se continue dans la masse de l'échantillon grâce à des accidents de texture. A température ambiante, quelques expériences ont été faites, qui ont montré que la réaction, quand elle existe, s'amorce très localement en certaines régions de la lame caractérisées par une très forte concentration de défauts de texture. Un effritement de la lame en ces endroits est le plus souvent observé.

Avant d'aborder l'exposé des résultats, il est utile de signaler la formation et le rôle des défauts de texture. On a déjà mentionné la fragilité des hydrures des métaux des terres rares et leur effritement, fréquent lors de leur formation. Le choix de conditions favorables évitant l'effrondement global ou partiel des



lames, n'élimine pas les défauts de texture: ceux-ci souvent invisibles, perturbent les résultats. L'étude détaillée de ces imperfections et celle des conditions de leur formation nécessitent des techniques variées et sortiraient du cadre de ce travail; il est néanmoins nécessaire, d'écarter les déterminations au cours desquelles la présence de tels défauts a été décelée.

Les accidents de texture (fissures, déchirures, ruptures et effritements localisés en forme de crevasses) se manifestent par une variation brusque de la résistance électrique sans variation de la teneur en hydrogène.

Il est à remarquer qu'ils sont propres au domaine de coexistence des phases α et β et sont dus probablement au fait que certaines régions de la lame se prêtent mal à un accolement épitaxique entre les structures des deux phases en présence : la maille du réseau des atomes de cérium dans le composé interstitiel $Ce H_2$ est dilatée de 10% environ par rapport à la maille du métal. Ce critère complété par celui de la reproductibilité a été le moyen de contrôle pour dégager l'action propre à l'hydrogène. La proportion d'échantillons détruits à cause de leur comportement defectueux est de 10% environ.

Il ya lieu de signaler d'autre part que la nature des défauts sont susceptibles de fournir des indications précieuses sur la propagation du front d'hydruration à travers la lame.

I - Début d'absorption. (0-0.2 at. H/at. Ce).

Cette étude concerne la phase α formée par une solution solide, d'atomes d'hydrogène dans le métal et l'amorce de la formation de la phase dihydruure. Les résultats concernant trois échantillons pour lesquels les vitesses de réaction sont différentes, sont données sur les figures (5) et (6) $\rightarrow (E_I)$; (7) et (8) $\rightarrow (E_{II})$; (9) et (10) $\rightarrow (E_{III})$. Les échantillons E_I et E_{III} représentent deux cas extrêmes, pour le



premier la réaction est rapide et se continue normalement, pour le second, après un début de formation de la phase β il y a un arrêt de la réaction ou "blocage" au voisinage de 0.4 at. H/at. Ce. Le comportement de l'échantillon E_{II} est intermédiaire, l'absorption est seulement ralentie au voisinage de 0.5 at. H/at. Ce.

Les courbes $f(R/R_0, t)=0$ présentent la même allure dans les trois cas : croissance jusqu'à un maximum, puis diminution. Les courbes $f(c, t)=0$ ont toutes la même allure sigmoïde; elles comportent un point d'inflexion coïncidant dans le temps avec le maximum des courbes $f(R/R_0, t)=0$, en d'autres termes une accélération est enregistrée dans l'absorption de l'hydrogène à l'amorce de la formation de la phase dihydruure. La pente de la tangente au point d'inflexion des courbes $f(c, t)=0$ n'est pas la même pour les trois échantillons, les vitesses de réaction étant différentes. Les courbes $f(R/R_0, C)=0$ des figures (6), (8), (10) de même allure générale diffèrent toutefois par leur portion intermédiaire de faible pente, très réduite pour E_I et très importante pour E_{II} .

La loi de formation de la phase α est linéaire comme on peut le remarquer sur les parties des courbes $f(c, t)=0$ voisines de l'origine; la remontée qui suit coïncide avec le début de la phase β comme il apparaît par ailleurs sur les courbes $f(R/R_0, t)=0$ ou R/R_0 amorce une diminution propre au dihydruure, de même que sur les courbes $f(R/R_0, c)=0$ où un commencement de palier est observé. Dans le domaine d'existence de ce palier quasi horizontal, les effets respectifs des phases β et α sur la résistance électrique s'équilibrent sensiblement; pour E_{II} l'effet de la phase α est prédominant pour E_I l'effet de la phase β est prédominant. Pour E_{III} le palier est très réduit et les domaines d'existence de la phase α et de la phase β sont très distincts. On peut déterminer par une extrapolation des portions latérales des courbes $f(R/R_0, C)=0$ la concentration maximum de la phase α dans les trois échantillons. On trouve



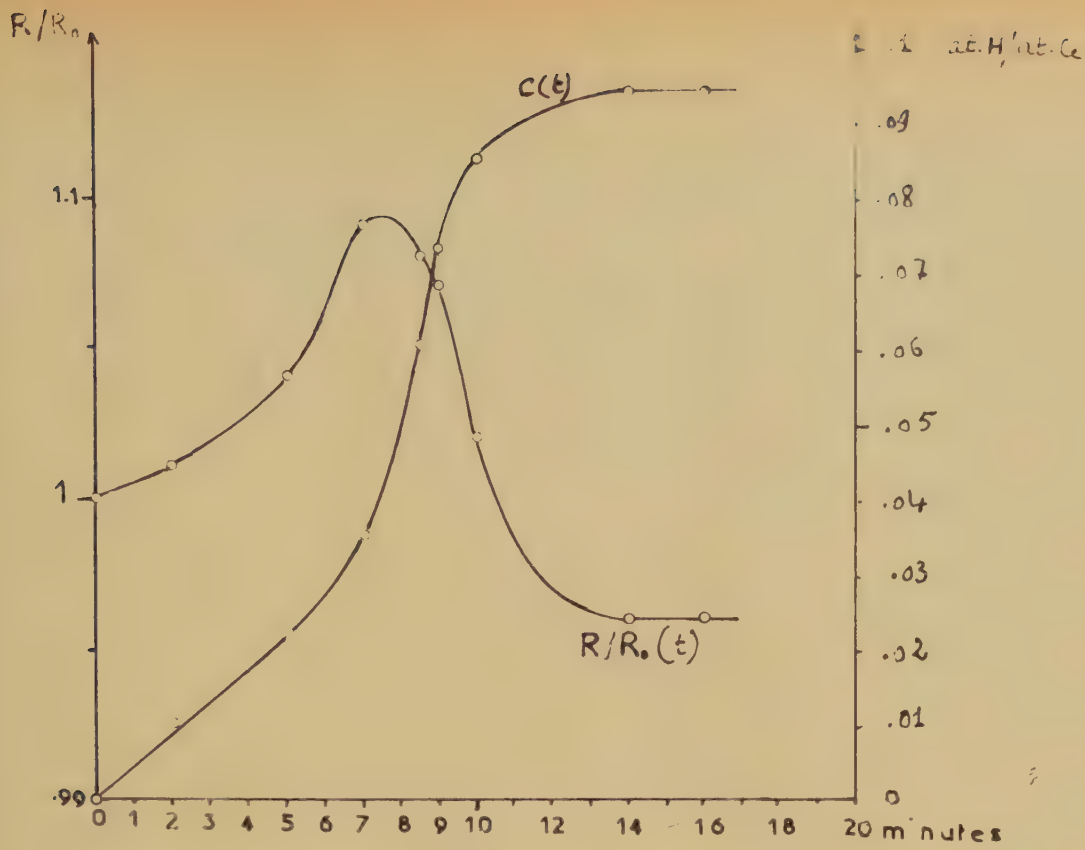


Fig: 5

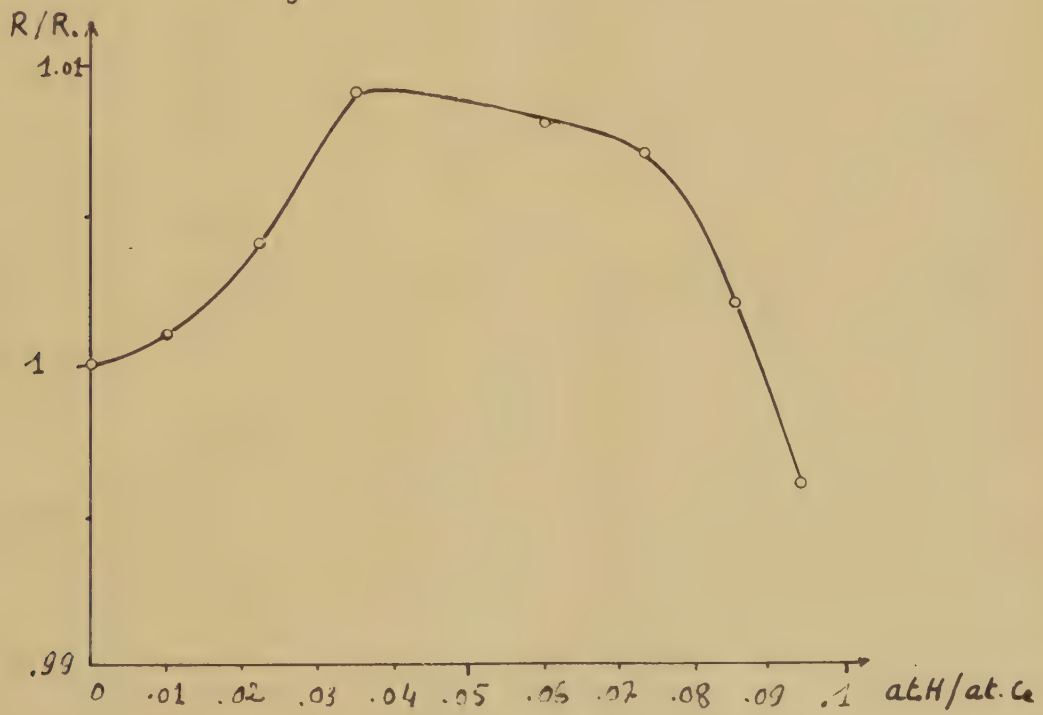
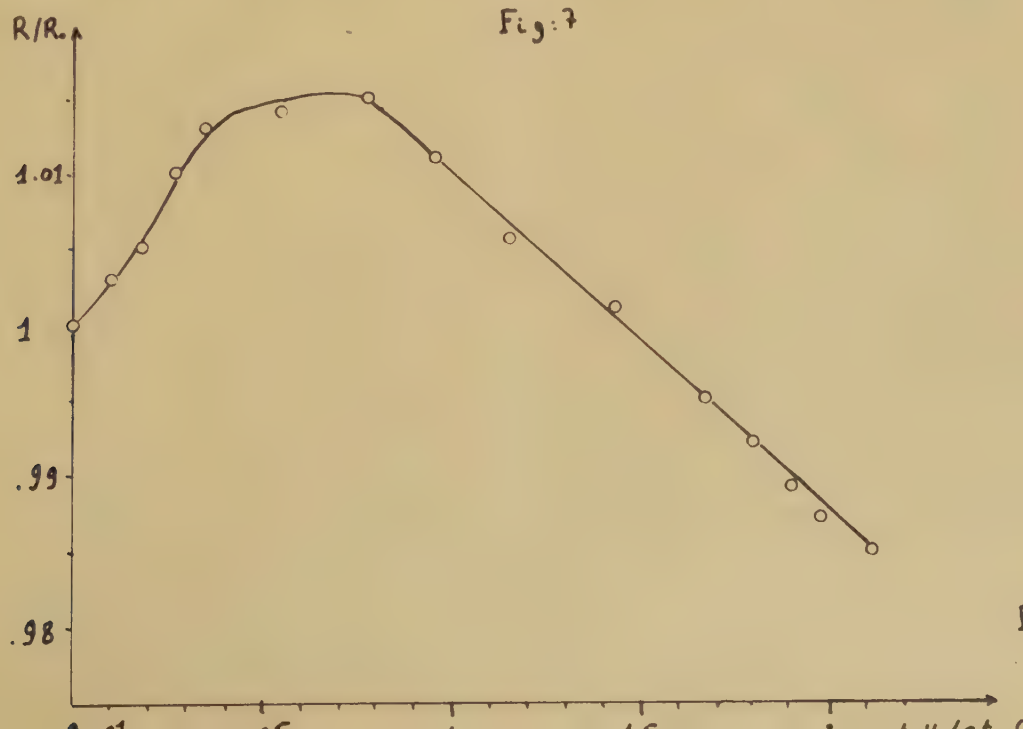
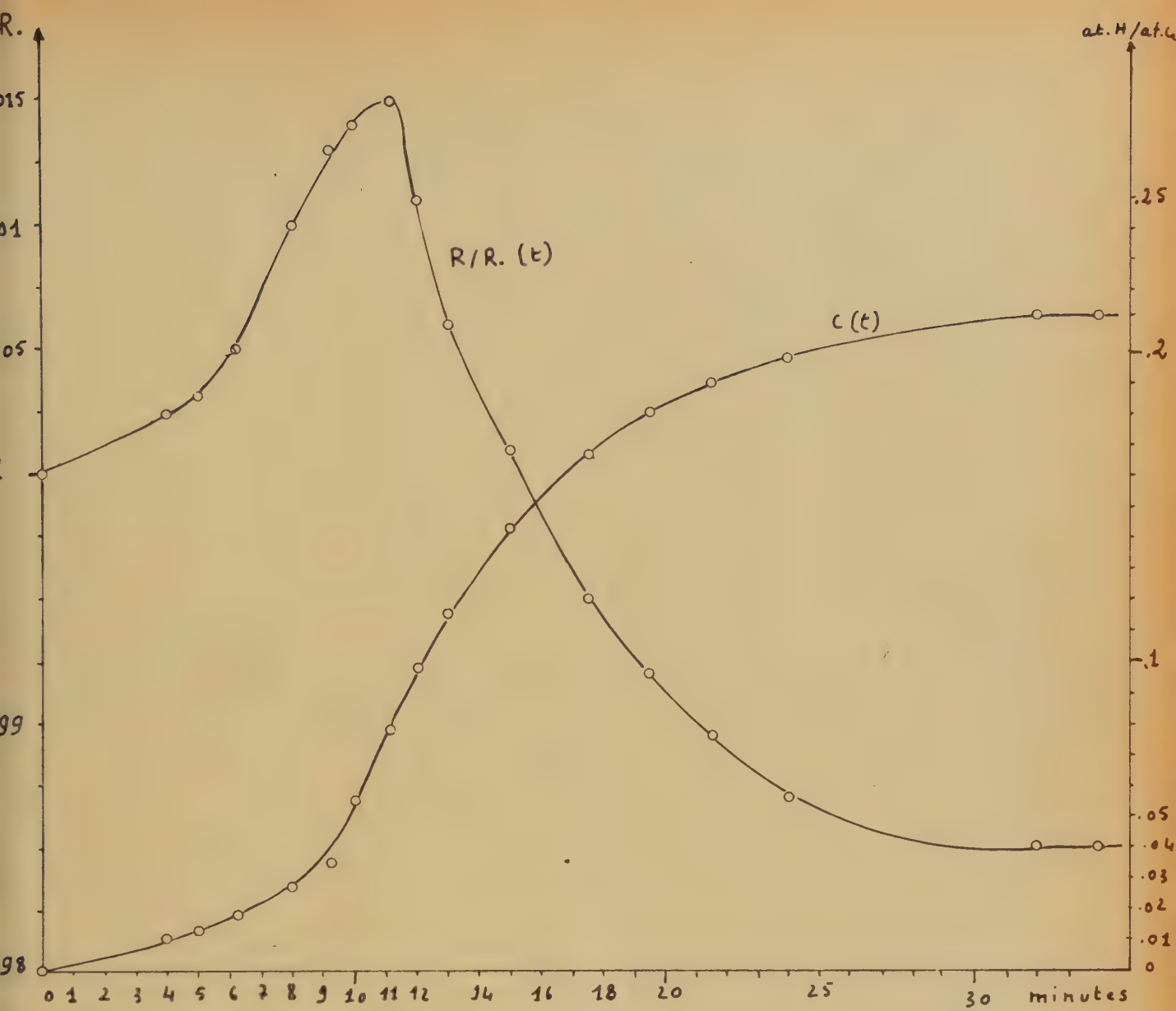


Fig: 6



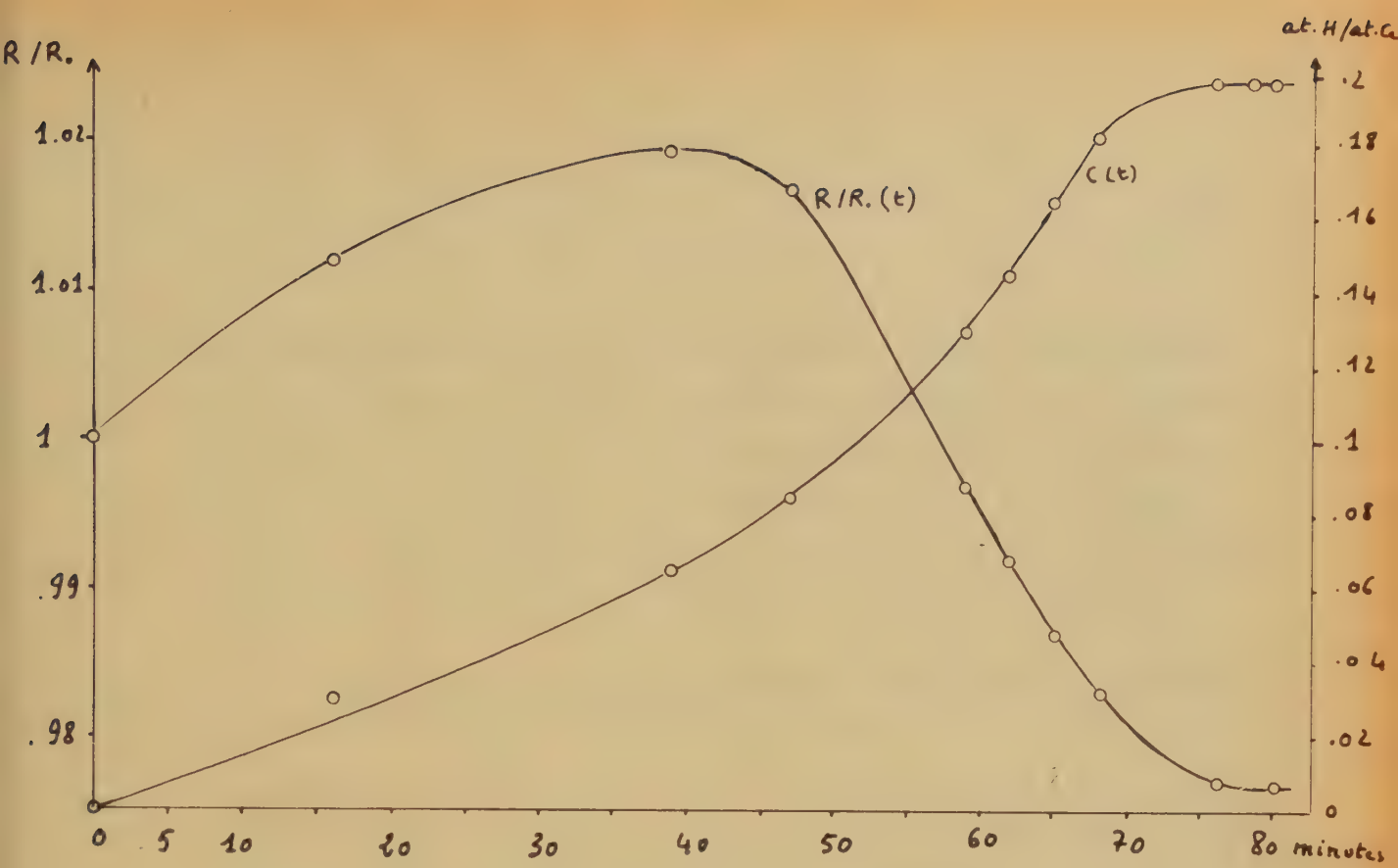


Fig: 9

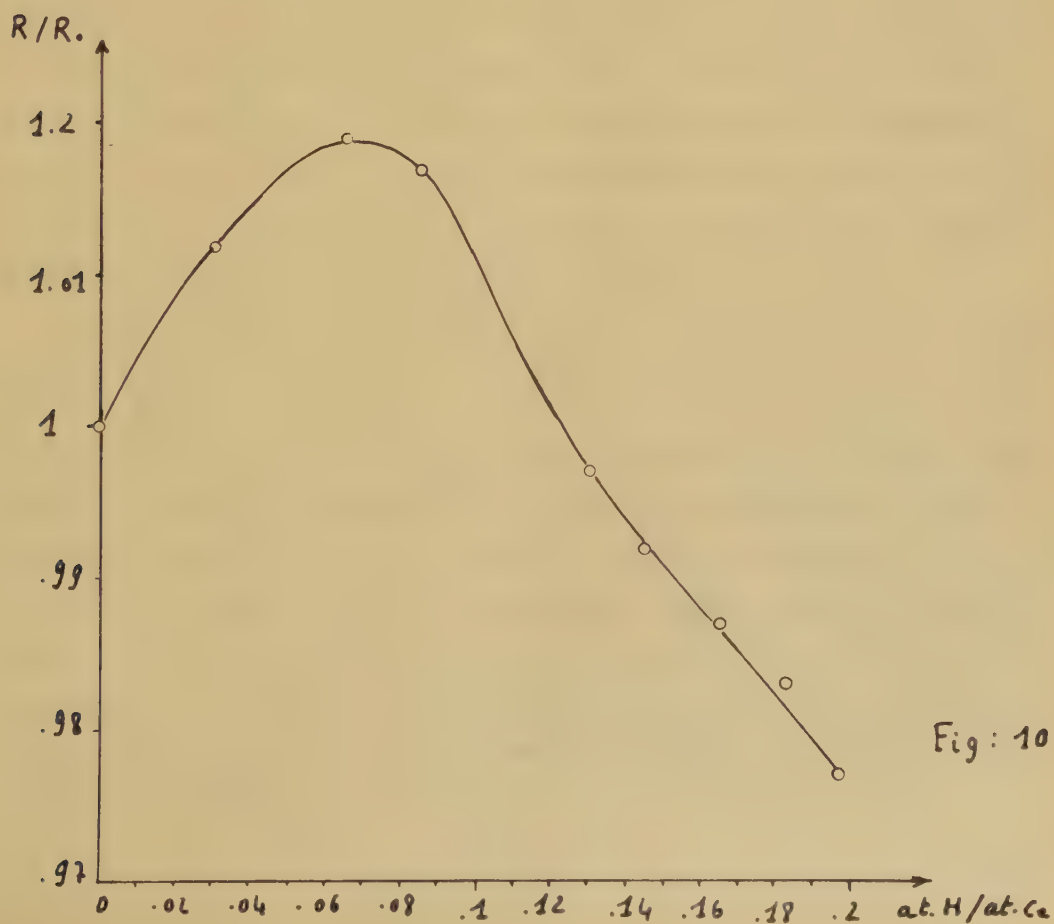


Fig: 10

approximativement 0.06 at.H/at.Ce. Les valeurs de R/R_0 ainsi obtenues sont sensiblement les mêmes (I, II) et correspondent à l'effet de l'hydrogène en phase α sur la résistance électrique. Les parties des courbes $f(R/R_0, C) = 0$ au voisinage de 0.1 at. H/at Ce sont linéaires : la diminution de R/R_0 est alors uniquement due à la formation de la phase β à partir de la phase α saturée d'hydrogène.

2 - Formation de la phase β . (domaine correspondant au palier de l'isotherme pressions compositions à 500°C).

Comme nous venons de le voir c'est à partir de la phase α que se forme le composé interstitiel $Ce H_2$; la formation de ce dernier dépend donc de cette phase. En général, le développement de $Ce H_2$ est très rapide et il apparaît en première approximation que la loi cinétique est linéaire. C'est ce qu'on observe quand on admet dans l'enceinte de petites quantités d'hydrogène sur des échantillons dont la teneur ne dépasse pas 1 at./H/at.Ce. Une quantité d'hydrogène représentant 0.2 at H/at.Ce. est absorbée en moins de 2 minutes et la résistance électrique aussi bien que la concentration en hydrogène varient linéairement en fonction du temps.

Dans certains cas on constate un arrêt de l'absorption au voisinage de 0.5 at. H/ at. Ce; la résistance électrique relative de tels échantillons est inférieure à celle des échantillons ayant la même teneur et réagissant normalement. On remarque que cette diminution de résistance électrique correspond sensiblement à l'augmentation résultant de la présence des atomes d'hydrogène dans la phase α et signalée plus haut paragraphe (III) du chapitre présent. Tout se passe apparemment comme si les atomes dissous dans le métal au cours de la formation de la phase solide α étaient éliminés et comme si la phase en équilibre avec le dihydrure avait perdu ses atomes d'hydrogène.

Les courbes cinétiques du début d'absorption examinées au paragraphe III₁ de ce chapitre permettent de s'attendre à un arrêt éventuel de la réaction. On remarque en effet pour les courbes $f(R/R_0, c)=0$ (fig 6, 8, 10) que dans le cas où un arrêt ultérieur est constatée, le quasi palier est très réduit comme c'est le cas pour l'échantillon M_{100} (fig 10.) De plus on remarque sur cette dernière courbe une chute très forte de la résistance électrique pour le début de la formation de la phase β , également attribuable à la perte des atomes d'hydrogène de la phase α . On observe d'autre part un maximum de R/R_0 de la courbe $f(R/R_0, t)=0$ (fig 9), décalé vers l'origine par rapport au point d'inflexion de la courbe $f(c, t)=0$ (fig 9) pour un échantillon pour lequel un blocage ultérieur dans la formation de la phase β est constaté.

Après blocage, la réaction peut-être réamorcée par un traitement thermique consistant en un refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température de l'azote liquide. Cette opération est justifiée par le fait qu'à des températures assez basses la transformation de phases du cérium, de la phase c.f.c. normale à la phase c.f.c. contractée avec la migration de l'électron $4f$ vers les couches externes est susceptibles de créer de nouveaux défauts et plus particulièrement des dislocations nécessaires à la diffusion de l'hydrogène. Au cours du blocage les dislocations peuvent être immobilisées par des nuages d'impurités (en l'occurrence les atomes d'hydrogène formant la phase α). En tout cas une augmentation de la résistance électrique est observée après une telle opération. Aucune observation de ce genre n'a été remarquée sur des échantillons de praséodyme; le refroidissement à des températures voisines de l'azote liquide est sans effet sur la résistance électrique.

Notons pour finir que le vieillissement des lames, à partir du moment du laminage, diminue la pénétration de l'hydrogène et les vitesses de réaction. On explique ce phénomène par le blocage des

dislocations par les nuages d'impuretés ponctuelles. Ce phénomène serait à avancer pour expliquer la différence dans les vitesses de formation de la phase α (solution d'atomes d'hydrogène dans le métal) d'un échantillon à un autre, les premiers étudiés étant hydrurés plus facilement. Si le vieillissement des lames intervient indirectement dans le ralentissement de la formation de la phase β , il ne peut expliquer à lui seul l'arrêt total de l'absorption à 0.5 at. H/at.Ce observé quelques fois. On peut admettre que la réaction n'étant pas brutale (et cela à cause du vieillissement) l'accrolement des deux structures se fait d'une façon convenable sans une zone de mauvais accrolement qui permettrait une diffusion facile dans l'interface. C'est de la sorte qu'on peut comprendre qu'un refroidissement aux basses températures en créant des dislocations lors de la transformation de phases de la partie métallique, régénère cette zone de mauvais accrolement.

3 - Formation temporaire de la phase γ

Au delà d'une composition voisine de Ce H et au cours de l'absorption de petites quantités d'hydrogène, on observe la formation provisoire de la phase γ . On sait qu'à l'équilibre à 500°C, la phase n'est formée qu'au delà de la composition 1.9 at. H/at.Ce. L'apparition de la phase γ au cours de l'absorption est responsable du ralentissement qui se fait dans la formation de la phase β . La quantité d'hydrogène en sites octaédriques (phase γ) est d'autant plus grande qu'on se rapproche de la fin du palier de l'isotherme pressions-compositions et que la pression d'hydrogène de l'enceinte est plus grande.

Sur les graphiques (fig : 11 à 14) j'ai donné les courbes $f(R/R_0, t)$ et $f(c, t) \neq 0$ ainsi que $f(R/R_0, c) = 0$ pour deux additions d'hydrogène ne dépassant pas chacune 0.2 at. H/at. Ce. On voit que dès l'admission de l'hydrogène la résistance électrique augmente

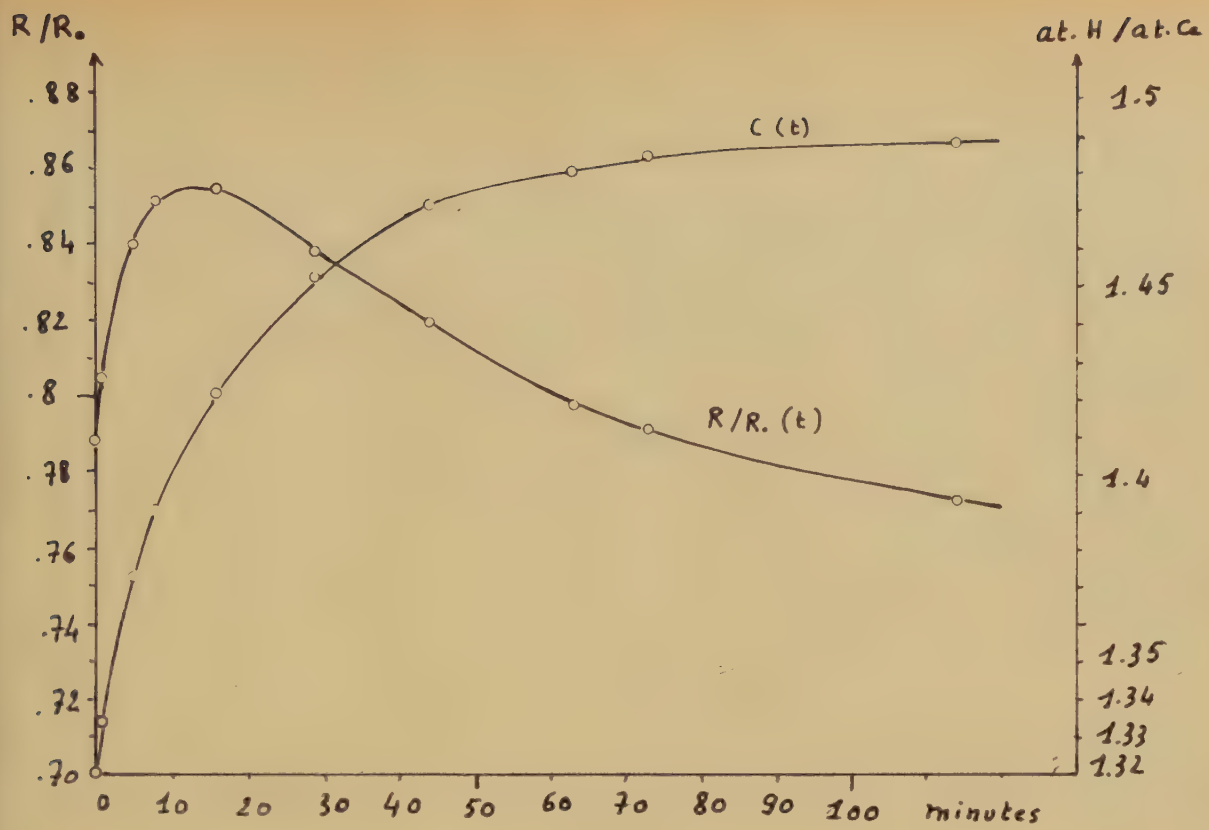


Fig: 11

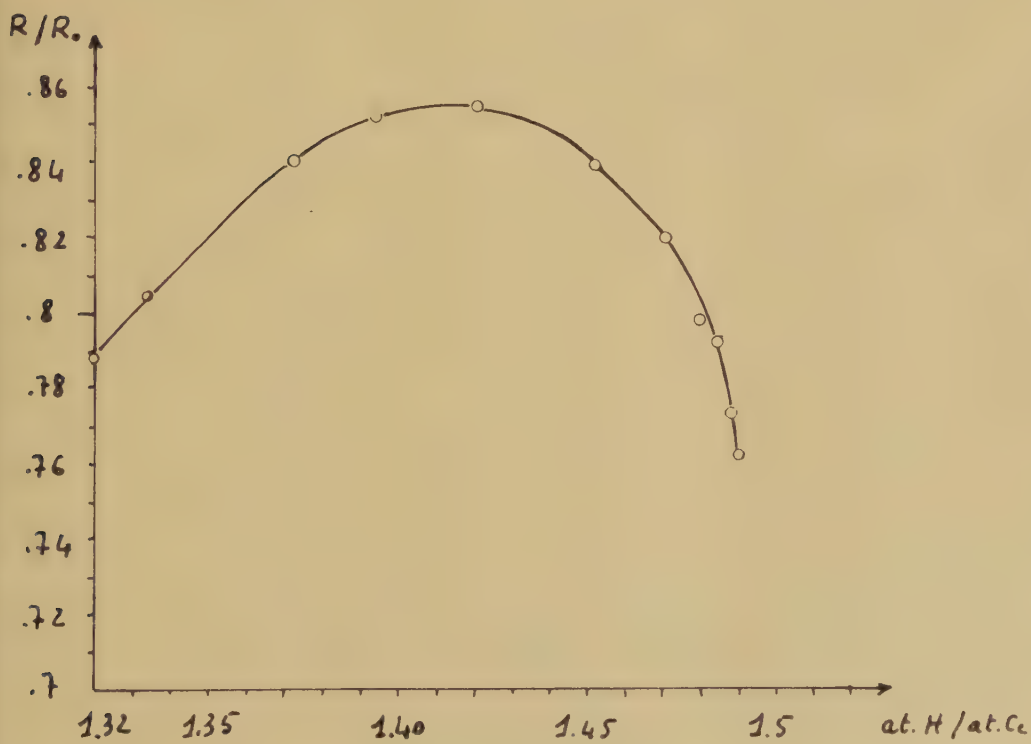


Fig: 12

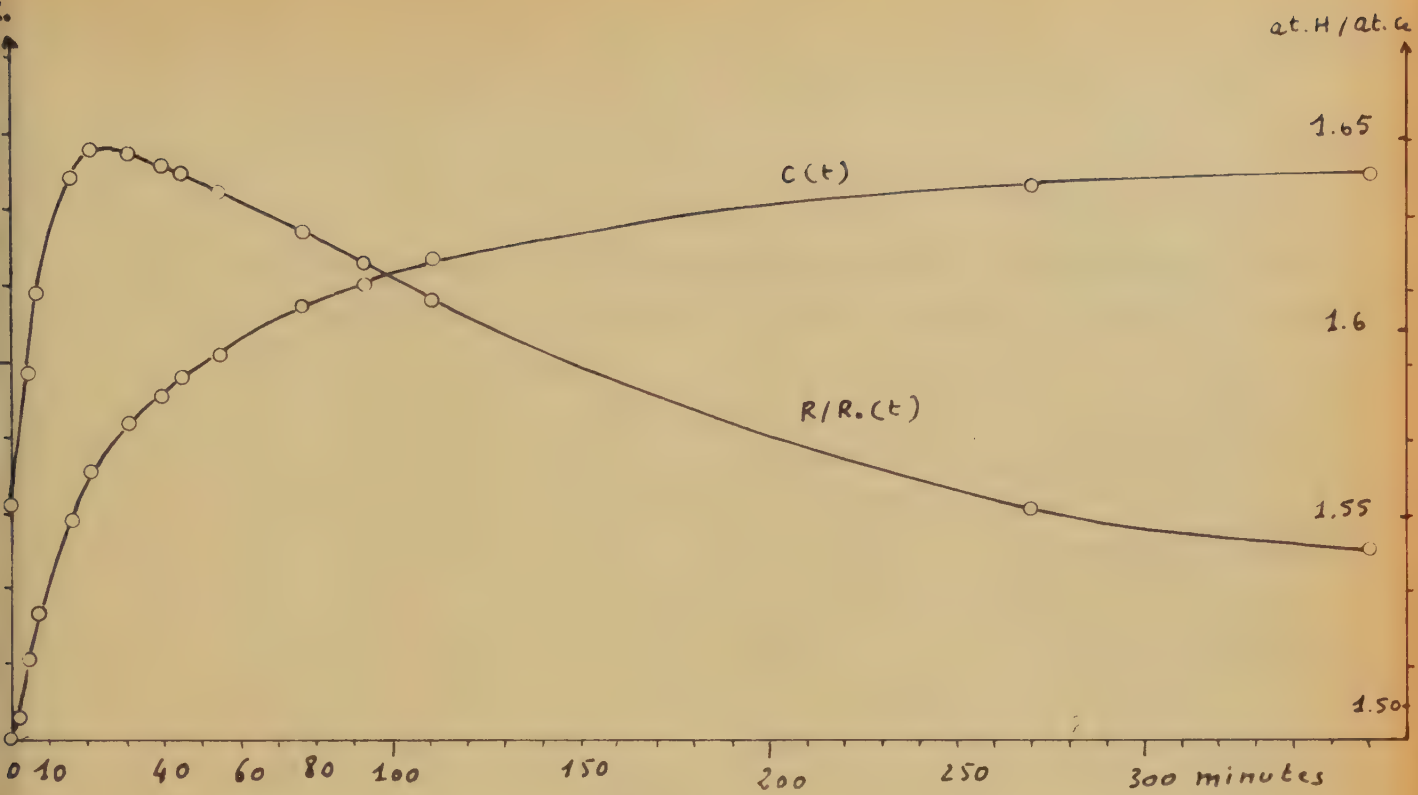


Fig: 13

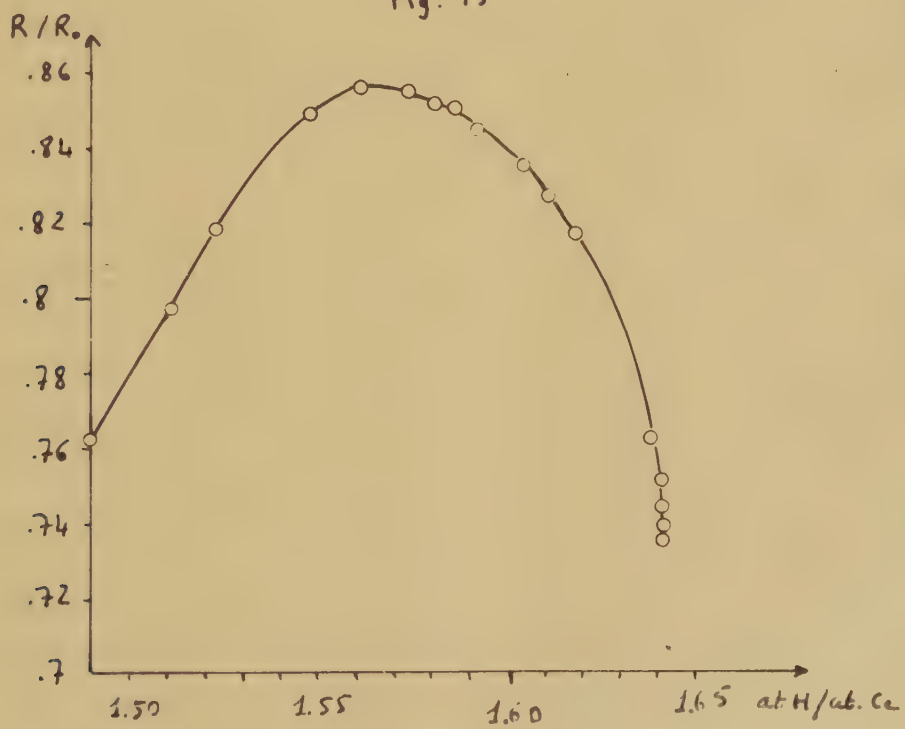


Fig: 14

fortement, passe par un maximum puis diminue, la plus grande partie de l'hydrogène de l'enceinte est absorbé pendant la phase d'accroissement de la résistance.

Dans la phase de ralentissement de la réaction, la résistance électrique diminue notablement à cause des atomes d'hydrogène qui passent des sites octaédriques en sites tétraédriques. Il apparaît donc qu'à partir d'une certaine composition voisine de $CeH_{\frac{1}{2}}$, toute quantité d'hydrogène admise est absorbée avec une vitesse décroissante. Les atomes du gaz sont répartis en sites octaédriques de la partie dihydruure avant de diffuser vers la partie métallique pour donner la phase β .

Une vue d'ensemble de la formation de la phase β est donnée par l'évolution du système Ce-H au cours de l'absorption d'une quantité d'hydrogène importante. L'hydrogène est admis sur un échantillon préalablement hydruré à 0.3 at. H/at. Ce environ, la valeur finale de la teneur en hydrogène étant de 1.5 at. H/at. Ce. Les résultats sont donnés sur les figures (I5) (I6). Considérons les courbes $f(R/R_0, t)$ et $f(c, t) = 0$ fig (I5), la résistance, après l'admission de l'hydrogène, décroît d'abord fortement suivant une loi sensiblement linéaire, pendant que les variations de la compositions augmentent fortement suivant une loi linéaire aussi. A partir d'une composition (qui dépend de plusieurs facteurs comme par exemple les dimensions de la lame, la pression d'hydrogène admis, la texture..) la résistance électrique décroît plus faiblement et les variations de la concentration croissent moins rapidement. Parallèlement la résistance peut présenter des fluctuations. En fin d'absorption la diminution de la résistance électrique continue d'être importante relativement aux variations de la composition.

Sur la courbe $f(R/R_0, c) = 0$ fig (I6), on observe clairement une chute brusque de la résistance électrique en fin d'absorption.

Tant pour les petites quantités d'hydrogène que pour des additions importantes, il arrive qu'à une composition donnée la forma-

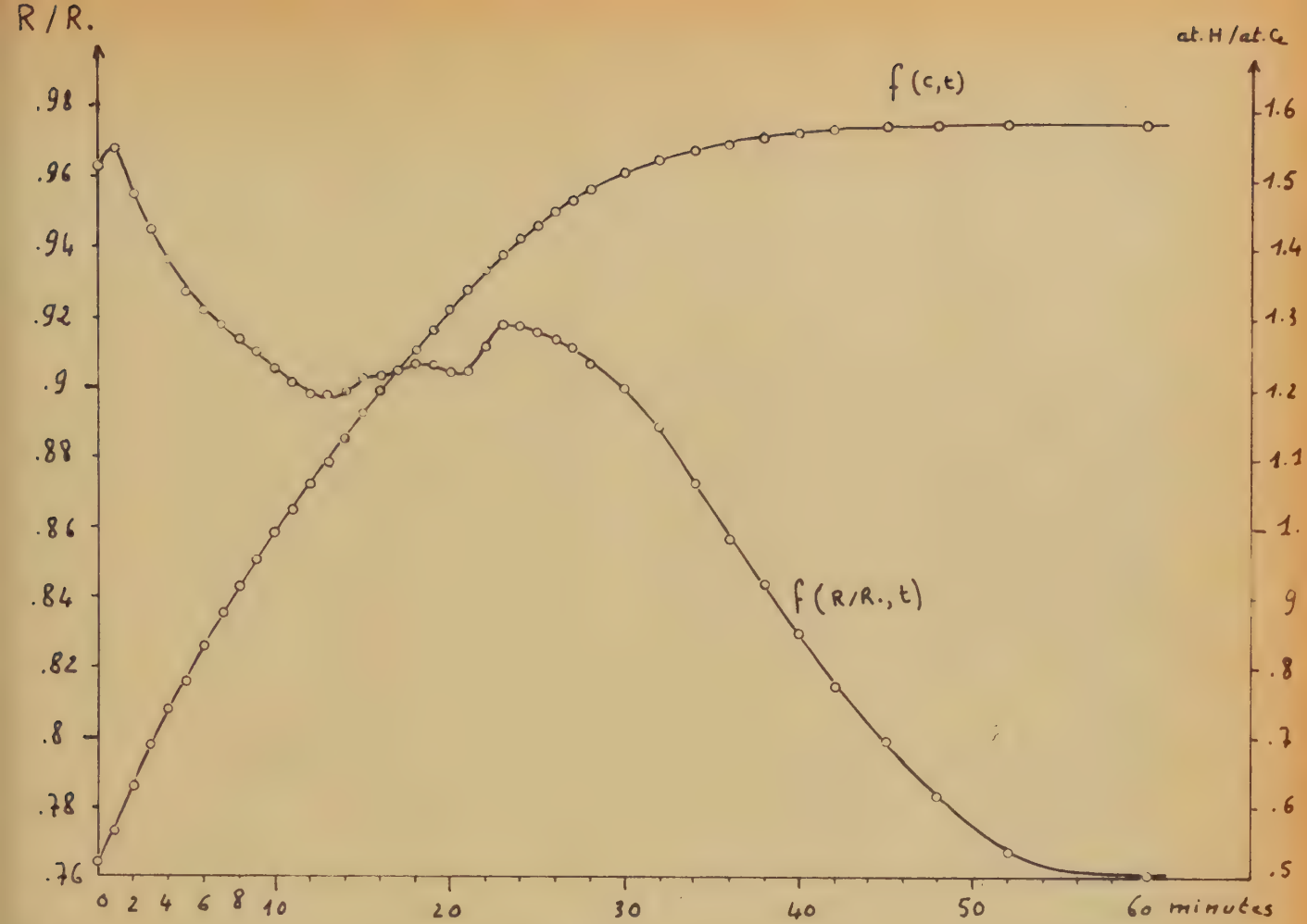
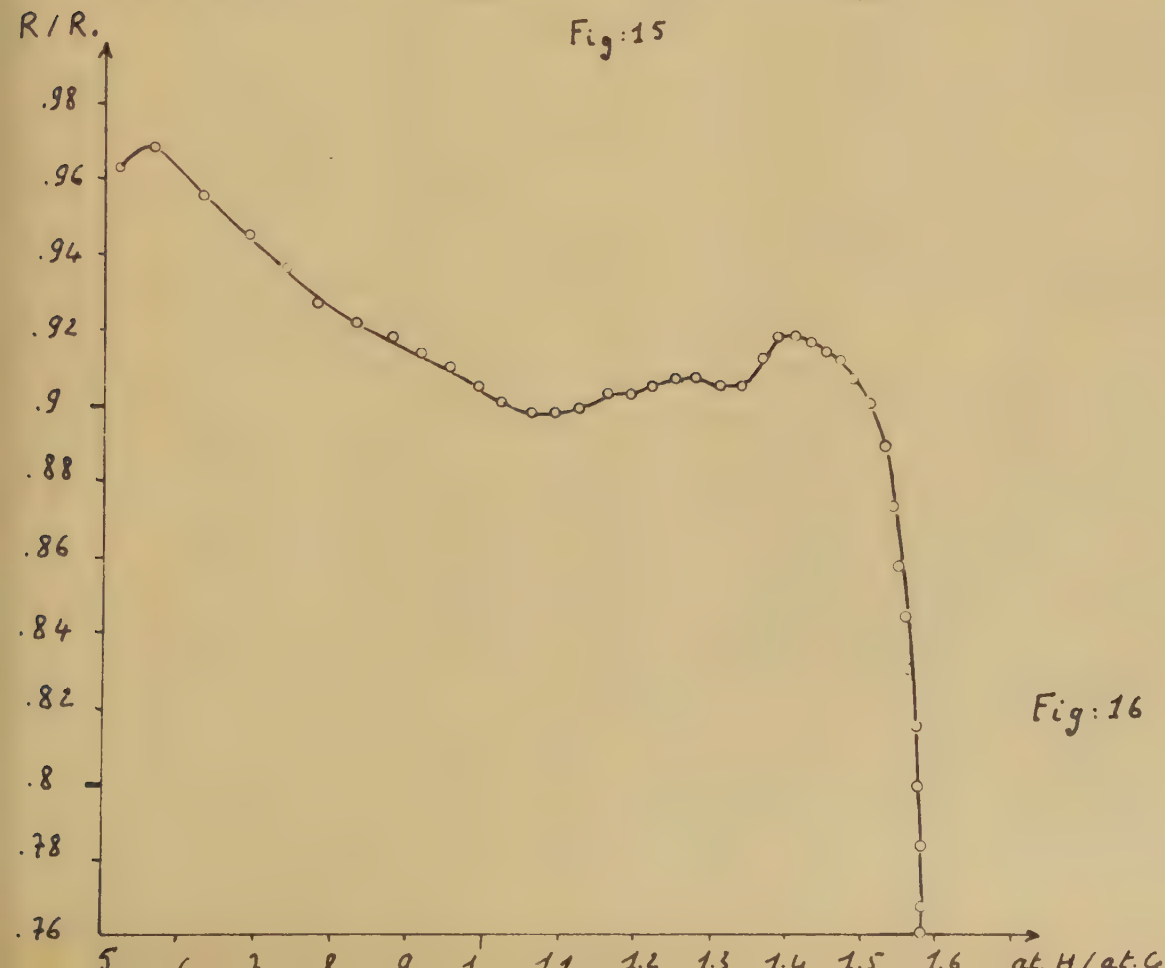


Fig:15



tion temporaire de la phase γ doit-être invoquée pour expliquer la croissance de la résistance électrique et le ralentissement de la réaction. L'explication par l'occupation provisoire des sites octaédriques quant au comportement de la résistance électrique est justifiée : sa croissance est provoquée par le remplissage des sites octaédriques par des atomes d'hydrogène conformément à ce qu'on vu précédemment et sa décroissance résulte de la migration de ces atomes vers les sites tétraédriques.

La phase γ se forme à partir de la phase dihydrure, les sites octaédriques vacants sont propres à la phase β . Un échantillon hydruré se compose de deux parties distinctes la phase α et la phase dihydrure, cette dernière étant celle de l'échantillon par laquelle diffusera l'hydrogène par un processus lacunaire comme on le verra plus loin. On peut donc penser que la présence de la phase γ dans le domaine d'existence du palier de l'isotherme ne se manifeste que quand la pénétration de l'hydrogène est suffisamment avancée. La diffusion est de ce fait ralentie. Le mécanisme du processus de diffusion est difficile à analyser car il met en jeu simultanément la texture de l'échantillon et les caractères structuraux des différentes phases solides.

En conclusion de cette étude il y a lieu d'admettre que la diffusion intragranulaire de l'hydrogène pour la formation de la phase β met en jeu les déplacements de dislocations et le processus lacunaire. A un stade avancé de l'hydruration une perturbation est provoquée par l'occupation temporaire de sites octaédriques par des atomes d'hydrogène. Ceux-ci diffusent en fin d'absorption vers les sites tétraédriques qu'ils doivent normalement occuper.

B - RESULTATS CONCERNANT LE SYSTEME Pr - H.

La courbe de résistivité du métal en fonction de la température montre que le praséodyme présente à basse température et à haute température des anomalies qu'on peut attribuer à la présence des couches incomplètes 4 f. Aux basses températures une diminution brutale de la résistivité au dessous de 160° K provenant de l'établissement de l'ordre dans ^{les} spins ioniques et aux températures élevées un fléchissement de la courbe au dessus de 300°C correspondant à un changement dans le peuplement des niveaux énergétiques .

Ces anomalies de résistivité de nature magnétique ne sont pas les seules, une anomalie de structure a été observée, consistant dans la possibilité qu'à le praséodyme de prendre la structure c. f. c. ou la structure h. c. Les conditions de formation d'une forme ou de l'autre ne sont pas bien connues; généralement le praséodyme présente la structure h. c. qui est la plus stable. Le décalage dans les courbes de résistivité d'un échantillon de praséodyme au cours des différents essais faits par Spedding et....(56) a été expliqué par ces derniers comme devant être attribué à l'augmentation du pourcentage de la structure h. c. causée par les cycles thermiques que subit l'échantillon. L'analyse aux rayons X a montré en effet l'existence de la variété h. c. dans une proportion de 75 % . La variété h. c. est moins conductrice que la variété c. f. c. et il apparait que la pente de résistivité dans le domaine des hautes températures de la première variété est plus forte que la pente de la seconde.

Le métal utilisé dans mes expériences est de très bonne pureté (de pureté supérieure à 99% et exempt de fer). Le laminage à froid est aisé, le praséodyme présentant une malléabilité plus grande que le cérium. Il y a lieu d'admettre que le métal présentait avant le laminage la structure c. f. c. dans une très forte proportion , quelques observations sur les variations de la résistance électrique faites au

cours du recuit confirmeront ce point de vue.

I - Recuit et résistance électrique du métal.

Les échantillons avaient généralement les dimensions suivantes : 50 à 100 mm de longueur, 1 à 2 mm de largeur et 0.1 à 0.15 mm d'épaisseur. La résistance électrique à la température ambiante avant recuit variant de 0.5 Ω à 1 Ω .

Un premier recuit est fait à 200°C sous vide. La résistance électrique diminuait de 10 % de sa valeur initiale. On peut attribuer, comme pour le cérium, cette perte de résistivité à l'élimination de défauts ponctuels formés lors du laminage. La présence de ces défauts ponctuels est un argument en faveur de la structure c.f.c. apte à la formation de pareils défauts lors de l'écroutissage. L'échantillon est porté de nouveau à 500°C; lorsque l'équilibre thermique est atteint, la résistance électrique est stable pendant 2 à 3 heures. En maintenant l'échantillon à 500°C pendant 30 temps, on observe une augmentation continue de la résistance électrique jusqu'à une valeur de R/R_0 égale à 1,1 qui est la même pour tous les échantillons expérimentés, indépendamment de leurs dimensions et de leur résistance initiale. Au refroidissement, la résistance électrique à la température ambiante a sensiblement même valeur qu'avant le recuit à 500°C. L'écart entre la résistance électrique avant et après ce recuit est relativement important ^{à 500°C} $(R/R_0 \approx 1,1)$ mais très faible à la température ambiante.

L'augmentation de résistance électrique au cours du recuit à 500°C s'explique par la transformation de structure qui s'opère; la partie c.f.c. de l'échantillon est transformée en h. c. qui est moins conductrice. Plusieurs observations viennent à l'appui de ce point de vue, l'analyse aux rayons faites par Spedding et ses collaborateurs (56) sur des échantillons présentant une pareille anomalie de résistivité a montré la présence initiale des deux variétés; d'autre



part la malléabilité du métal d'origine suppose la variété c. f. c. ainsi que la formation de défauts ponctuels au laminage et qui sont éliminés par un recuit à 200°C. D'autres observations à l'hydruration confirmeront cette hypothèse.

En conclusion, les variations de la résistance électrique au recuit à 500°C concernant la transformation c. f. c. $\rightarrow$ h. c. montrent d'une part que la disposition des atomes métalliques suivant un réseau c. f. c. donne une meilleure conductibilité au métal qu'une disposition suivant un réseau h. c.. D'autre part on constate que la pente de résistivité due aux phonons est plus faible pour la variété c. f. c. que pour la variété h. c. car la variation de résistance électrique au cours de la transformation est différente à 500°C qu'à température ambiante. On peut admettre une représentation linéaire des variations thermiques de la résistivité du métal dans le domaine de températures 25°-500°C en faisant abstraction de l'anomalie de nature magnétique au dessus de 700°C. Les variations thermiques proviennent de la partie de résistivité due aux vibrations du réseau.

II - Résistance électrique des hydrures de praséodyme à 500°C.

I - Cas du métal recuit à 200°C.

L'échantillon métallique est dégagé et recuit à 200°C et porté ensuite à 500°C. Avant que la transformation de phases commence, l'hydruration est faite en admettant successivement de petites quantités d'hydrogène. L'équilibre est atteint pour chaque addition et les mesures de résistance électrique données sur la figure (I7) (en pointillés), sont effectuées à la fin de chaque addition d'hydrogène quand la résistance devient stable.

La loi de variation de R/R_0 en fonction de la teneur en hydrogène est linéaire (fig I7 en pointillé) dans un très grand domaine (0.07, 1.8 at. H/at. Pr.) comme pour le système Ce-H non refroidi

R/R.

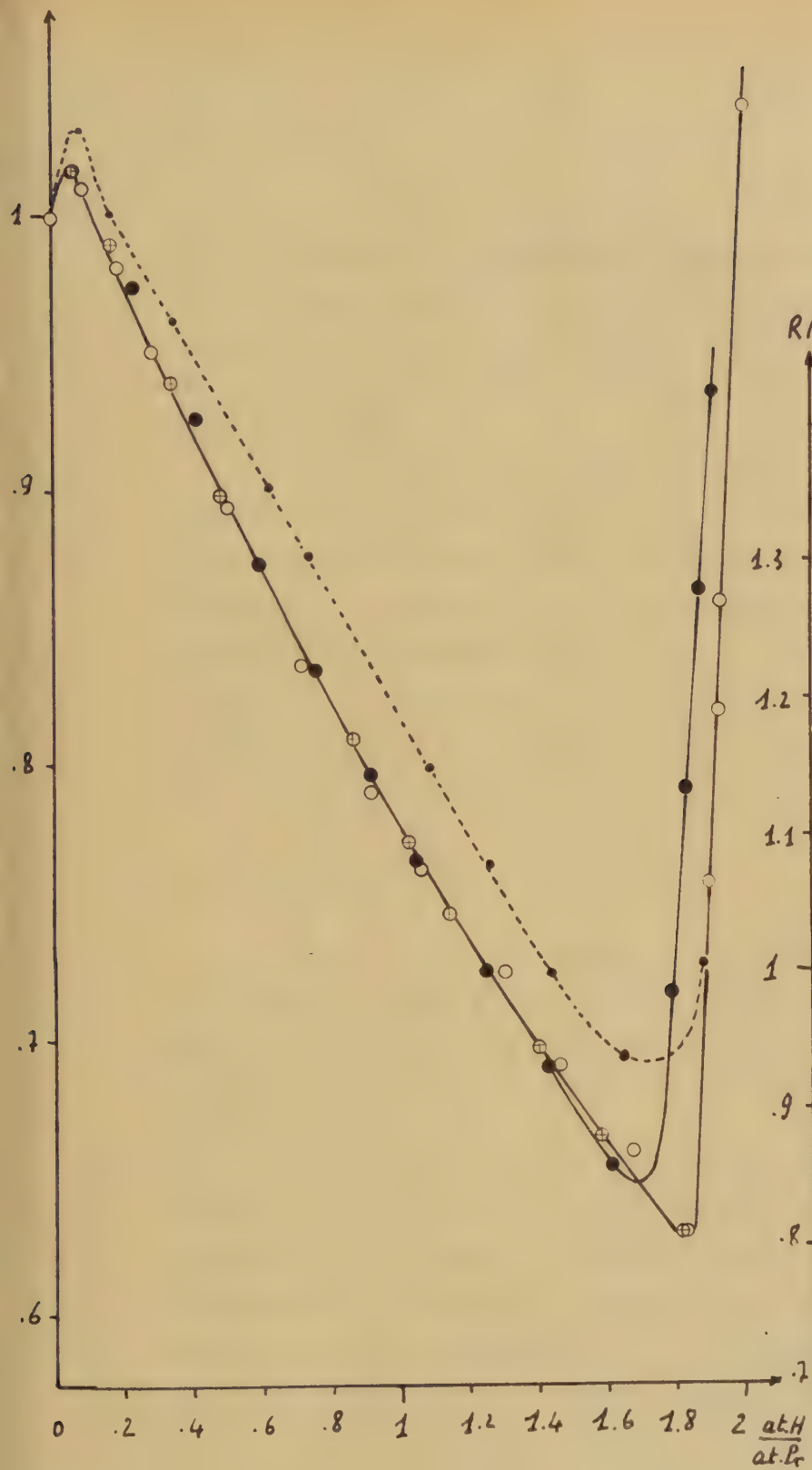


Fig:17

R/R.

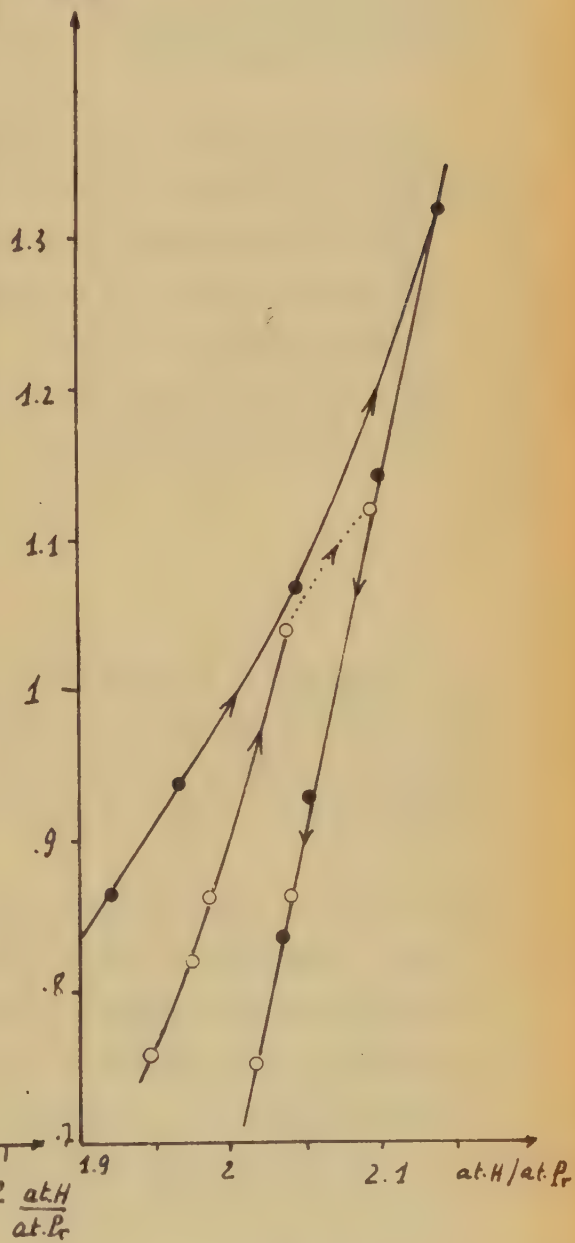


Fig:18



(fig I). Un début d'absorption est observé par une augmentation de la résistance électrique dans le domaine (0,007 at. H/at. Pr) de la formation de la phase α . Au delà de 1,8 at. H./at. Pr la résistance électrique croît fortement parallèlement à l'augmentation de la pression d'équilibre.

La forme de la courbe (fig I7 pointillé) est semblable aux courbes relatives aux systèmes Ce-H pour la même température fig (1). . Aucune courbure dans le domaine de composition de la phase β n'est observée, nous verrons ci-dessous qu'il n'en est pas de même si la structure du praséodyme métal est h. c. La valeur de R/R_0 la plus faible sur la courbe (fig I7 en pointillé) et représentant la résistance relative de l'échantillon formé uniquement de la phase β est de (0.66) plus faible que pour le dihydruure de cérium.

2 - Cas du métal recuit à 500°C.

a) Variations de R/R_0 en fonction de la teneur.

Lors du recuit à 500°C, l'échantillon est maintenu à cette température jusqu'à ce que la résistance électrique ne présente plus de variations. Dans ces conditions la structure du métal est hexagonale compacte.

L'hydruration est faite pour une série d'échantillons, sans refroidissement à la fin des additions successives d'hydrogène. Les courbes en trait plein (fig. I7) relatives à différents échantillons (signalés par des ronds différents) sont confondues dans le domaine de coexistence des phases α et β . La représentation des variations de R/R_0 en fonction de la teneur en hydrogène dans le domaine (0.07 - 1.9 at. H/at.Pr.) n'est pas linéaire comme dans le cas précédent mais une anomalie de courbure est observée comme pour le système Ce-H refroidi.



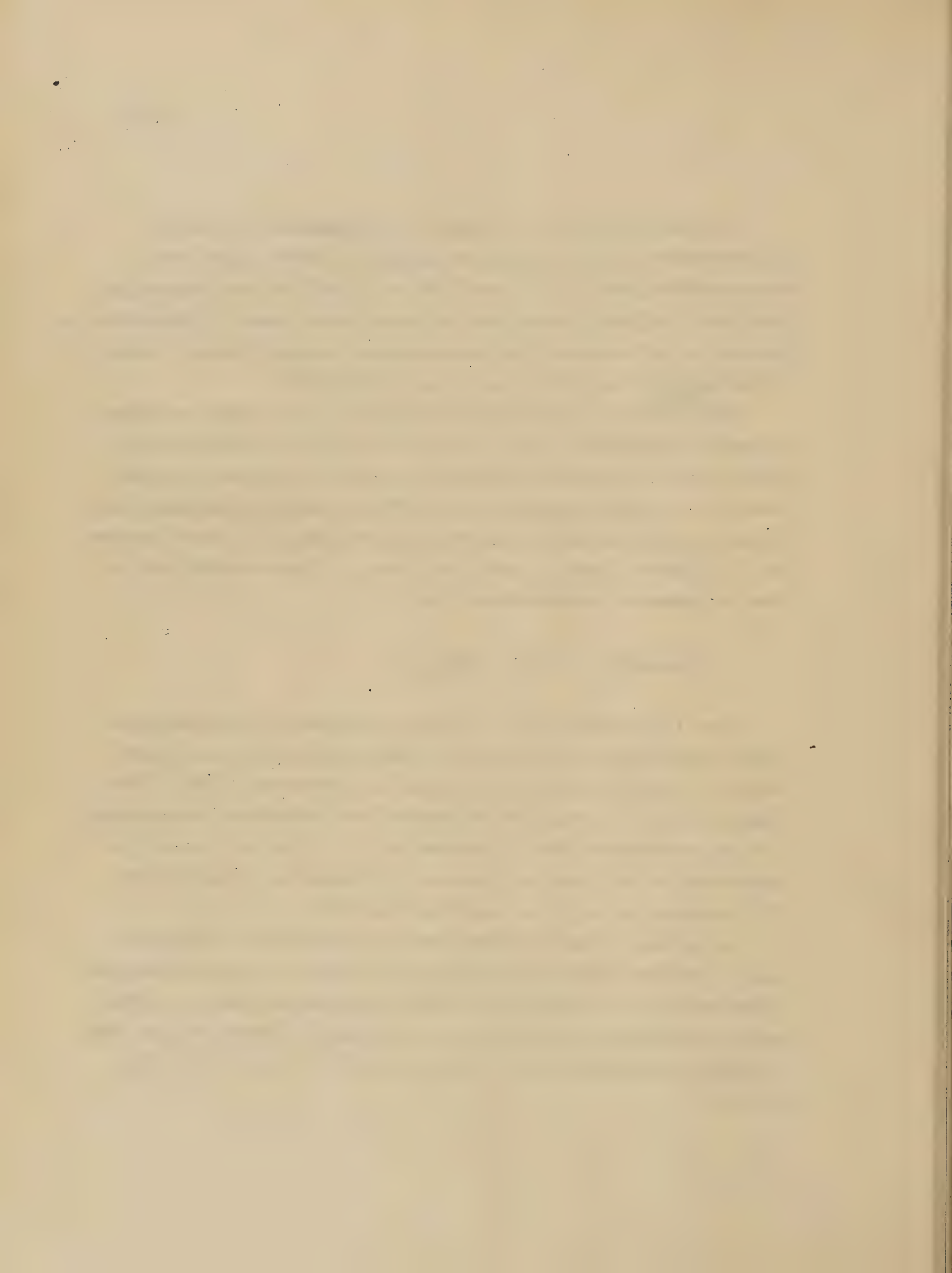
L'allure générale de la courbe est donc semblable à celle du système Ce-H pour la même température de 500°C. Après croissance de R/R_0 jusqu'à 1.15 pour 0.06 at. H /at. Pr; une diminution régulière d'allure hyperbolique est enregistrée jusqu'à 1.9 at.H/at.Pr. Au delà de cette composition une augmentation sensiblement linéaire coïncide avec l'occupation des sites octaédriques.

R/R_0 pour Pr H1,9 n'est pas le même suivant que le métal au départ présente la structure c. f. c. ou h.c.. Il est plus petit dans le dernier cas. Ceci provient de R_0 qui est plus grand pour la structure h.c. En tenant compte de la différence dans la résistance électrique du métal on obtient un même rapport R/R_0 et on peut conclure que le dihydruure formé à partir de l'une ou l'autre variété est le même et présente la même résistivité.

b - Transition à 1.9 at. H/at. Pr.

Pour la transition entre les deux domaines de remplissage des sites tétraédriques et des sites octaédriques se situant au voisinage de 1.9 at. H / at.Ln on a vu que les isothermes $f(R/, C)=0$ figures (3) et (4) relatives au système Ce-H présentent une courbure à toute température. Pour le système Pr H il n'en est rien et la transition se fait avec une discontinuité dans les variations de R/R_0 , marquée par un point anguleux (figure I9).

La présence d'une courbure dans les isothermes $f(R/R_0, c)=0$ pour le système Ce-H a été expliquée plus haut par la participation d'impuretés de fer précipités en amas ferromagnétiques qui diffusent les électrons de conduction. Ce phénomène n'intervient pas dans le cas du praséodyme utilisé qui, comme je l'ai signalé, est exempt de fer.



C - Etat de faux équilibres.

Pour la plupart des échantillons on observe dans le domaine de compositions de formation de la phase γ des variations inhabituelles de la résistance électrique (fig I8). La pente de la droite représentative des variations de R/R_0 en fonction des quantités d'hydrogène absorbé n'est pas la même pour tous les échantillons et d'autre part l'augmentation de R/R_0 s'atténue fortement pour certaines additions d'hydrogène comme on peut le constater sur la figure (I8). A la désorption les variations de R/R_0 deviennent régulières et sont représentées par une même droite quelque soit l'échantillon. En fait, à l'amorce de la formation de la phase unique γ , quelques éléments métalliques sont en équilibre métastable et il faut une plus forte concentration en hydrogène dans les sites octaédriques pour rompre cet état métastable et le ramener au véritable état d'équilibre caractérisé dans ce domaine de composition par une absence d'éléments métalliques.

Une fois cet équilibre thermodynamique réalisé les variations de R/R_0 sont linéaires et reproductibles à l'absorption ainsi qu'à la désorption; plusieurs cycles d'absorption et de désorption ont été faits qui donnent les mêmes variations pour R/R_0 . La pente de la droite représentative est alors plus forte que les pentes des droites représentatives dans les cas où un état de faux équilibre est observé, et apparaît comme une limite supérieure.

D - Comparaison des isothermes $f(R/R_0, c)=0$ à 500°C (fig I7)

Il s'agit de comparer les résultats de deux échantillons de praséodyme, le métal de l'un présentant en grande partie la structure c.f. (non recuit à 500°C) et l'autre présentant la structure h.c. en équilibre thermique.

La résistance électrique du système Pr- H (métal non recuit) varie linéairement en fonction de la teneur en hydrogène dans tout le domaine d'existence de la phase dihydrure. Pour le métal recuit la courbe $f(R/R_0, \theta) = 0$ présente une concavité dirigée vers les résistances croissantes. D'autre part le rapport R/R_0 à l'extrémité supérieure du palier est plus grand dans le cas du métal non recuit que dans celui du métal recuit, la résistance électrique de ce dernier (R_0) étant plus grande.

Le refroidissement effectué après chaque addition d'hydrogène n'affecte en rien la courbe $f(R/R_0, C) = 0$ à 500°C , c. à d. que les variations de R/R_0 en fonction de la teneur en hydrogène sont les mêmes indépendamment du mode opératoire. Ce qui n'était pas le cas pour le système Ce-H où l'anomalie de courbure au voisinage de CeH n'est observée que s'il y avait un refroidissement de l'échantillon en fin d'addition d'hydrogène. Il ressort que l'anomalie de courbure ^{est} reliée d'une part à la structure cristalline de la phase métallique (praseodyme) et d'autre part à des défauts de texture créés par le traitement thermique (cérium), ce qu'on verra plus loin dans l'interprétation qu'on peut donner à cette anomalie.

III- Variations thermiques de R/R_0 du système Pr-H.

I- Isothermes pour différentes températures.

Les isothermes $f(R/R_0, \theta) = 0$ pour les températures 400° , 300° , 200° et 25°C ont été obtenues par des mesures effectuées sur les échantillons refroidis à partir de 500°C à la fin de chaque addition d'hydrogène, l'équilibre ayant été atteint.

Les résultats sont portés sur le graphique fig. I9 (ronds vides). On observe une conductibilité relative plus grande de l'échantillon pour les températures inférieures. Le tableau suivant donne les

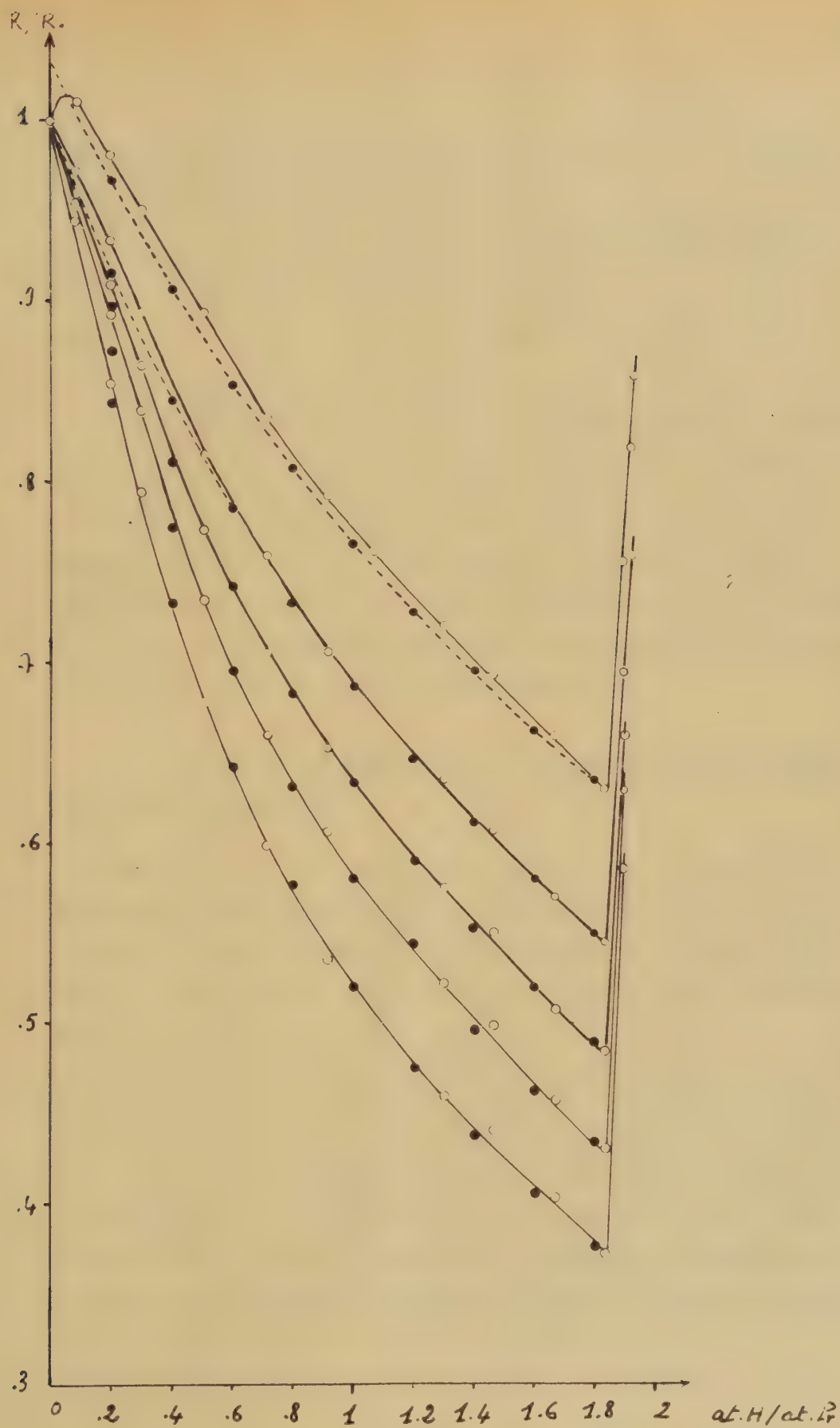


Fig: 19

valeurs de R/R_0 à $\text{Pr H}_{1.8}$ correspondant au dihydruure de praséodyme pour les températures envisagées.

Temp. en °C	500°	400°	300°	200°	25°
R/R_0	0.53	0.544	0.484	0.43	0.372

L'anomalie de courbure est observée pour toutes les isothermes. Elle est d'autant plus accentuée et décalée vers l'origine que la température de l'isotherme est plus faible.

Dans le domaine d'existence d'une phase β , les isothermes $f(R/R_0, C) = 0$ sont des droites sensiblement parallèles jusqu'à la teneur 2.2 at.H/at.Pr à laquelle l'hydruration a été poursuivie. Au delà de cette composition on peut s'attendre à des résultats similaires à ceux obtenus sur le système Ce-H.

2 - Variations thermiques de la résistivité du dihydruure. entre 500°C et -198°C.

L'échantillon de praséodyme est hydruré par additions successives d'hydrogène jusqu'à une composition voisine de 1.85 at. H/at.Pr. La pression dans l'enceinte est négligeable de l'ordre de 10^{-3} de Hg, dans ces conditions l'absence d'hydrogène en sites octaédriques est assurée.

Des cycles de refroidissement et de réchauffement entre 500°C et la température de l'azote liquide sont effectués; les résultats obtenus sont reproductibles en opérant lentement au refroidissement.

La courbe fig (30) représente les variations thermiques de la résistivité et comporte deux parties distinctes; une partie linéaire dans l'intervalle compris entre les basses températures et 200°C et une partie d'allure exponentielle dans le domaine des températures

plus élevées.

Sur la même figure (30) sont données les variations thermiques de la résistivité du praséodyme pour le même domaine de température. Précisons qu'il s'agit de la résistivité du métal présentant la structure h.c.

IV - CINETIQUE DE L'HYDRURATION DU PRASEODYME.

Elle est comparable à celle du système Ce-H quant à l'allure générale des courbes $f(R/R_0, t) = 0$ et $f(c, t) = 0$. Dans le cas du système Ce-H on a vu que les résultats variaient d'un échantillon à un autre en valeur absolue et que les vitesses de réaction dépendaient d'éléments incontrôlables comme l'état de la surface et la présence de défauts accidentels dans la masse des échantillons.

Les mêmes lois de variations propres aux différents domaines de composition se retrouvent pour Pr-H. Les mêmes processus de formation des phases α , β , γ doivent être invoqués. La formation de la phase γ bien avant la fin du palier de l'isotherme est de même à considérer pour expliquer l'augmentation de la résistance électrique au cours de l'absorption d'une quantité déterminée d'hydrogène; la décroissance de la résistance électrique en fin d'addition serait due en grande partie à la migration d'atomes d'hydrogène des sites octaédriques vers les sites tétraédriques.

L'hydruration du praséodyme (variété h.c) est plus facile que celle du cérium et que celle du praséodyme de structure c. f. c; L'arrêt d'absorption enregistrée pour le cérium au voisinage de Ce Ho.5 n'a pas lieu sur le praséodyme, il y a lieu de supposer que l'accolement phase métallique et phase hydrure est moins parfait dans le cas du praséodyme h.c. que dans le cas du cérium et celui du praséodyme c. f. c. et qu'ainsi la diffusion est facilitée par la présence

de cette zone riche en défauts. Il apparaît d'autre part que le front d'hydruration est beaucoup plus important dans le cas du praséodyme h.c.; l'étude de l'anomalie de courbure dans le cas du cérium et du praséodyme permettra d'expliquer la différence de comportement des deux métaux.

C - ETUDE DES SYSTEMES La-H, Sm-H, Gd-H, METAL EN POUDRE.

I - Mode opératoire.

Le laminage à froid effectué sur d'autres métaux de terre rare n'a pas été possible. A part le cérium qui présente aux températures ordinaires la structure c.f.c. les autres métaux sont tous h.c. Le praséodyme que j'avais à ma disposition avait accidentellement la structure c.f.c. et pour cette raison se prêtait bien au laminage.

La préparation des échantillons en poudre de La, Sm, Gd a déjà été décrite, précisons toutefois que des traces de fer étant susceptibles d'être laissées par les limes en acier, j'ai remplacé ces dernières par des tiges en tungstène. Le produit obtenu par grattage se présentait sous forme de petits copeaux très fins.

1 - Dégazage et recuit.

Rappelons que le produit de limage ou de grattage est introduit dans le tube poreux en procédant à un tassage minutieux au fur et à mesure du remplissage. La résistance électrique avant recuit est très variable elle s'élève parfois à plus de 5Ω .

Un dégazage à température ambiante est fait pendant quelques heures, puis l'échantillon est porté jusqu'à 300°C environ où une diminution très forte de la résistance électrique est observée ; la valeur de cette dernière atteint les $3/10 \Omega$.

Cette diminution très importante de la résistance observée pour tous les échantillons La, Sm, Gd et même pour Ce et Pr, à une température voisine de 300°C est due au phénomène de frittage. Les grains des échantillons recuits s'agglomèrent.

Un dégazage ultérieur à 500°C a peu d'effet sur la résistance électrique, une faible diminution est quelquefois observée.

L'échantillon porté à 500°C n'est plus refroidi et l'hydrogène est introduit à son contact par petites quantités successives de l'ordre de $0,3 \text{ at.H/at.M}$. Pour chaque quantité l'équilibre est

atteint et la mesure électrique est alors prise.

2 - Observations sur la cinétique de l'hydruration.

Dans le cas d'un échantillon en poudre, les causes d'un défaut de contact sont évidemment plus nombreuses et moins faciles à préciser que pour un échantillon en lame. L'observation de la résistance électrique en fonction de la teneur en hydrogène au cours de l'absorption est dans ce cas nécessaire. Toute variation de la résistance électrique non justifiable par une variation de la concentration en hydrogène serait attribuée soit à des défauts de contact soit au contraire à une amélioration de ce dernier par un auto-tassement ; l'échantillon étant comprimé dans un volume fixe, à l'hydruration la dilatation du réseau a tendance à améliorer le contact entre eux.

Ce dernier cas est surtout celui du système La-H (aussi de Ce-H qui a été étudié initialement par cette méthode) où la résistance électrique diminue fort peu au cours de l'absorption de l'hydrogène mais accuse le plus souvent une très forte décroissance en maintenant l'échantillon sous vide. Cette décroissance de la résistance ne faisant pas intervenir l'action de l'hydrogène est accidentelle en ce sens qu'elle n'a pas toujours lieu. On peut l'attribuer à une organisation des grains et à un nouveau frittage de ces derniers plus efficace. On peut admettre en effet que le frittage du métal à 300° C est en quelque sorte détruit par la transformation de structure qui se fait à 350° C

h.c. → c.f.c. quand on chauffe l'échantillon à 500° C pour l'hydrurer. Il apparaît d'autre part qu'un métal présentant la structure h.c. se prête mieux au phénomène de frittage qu'un autre présentant la structure c.f.c. .

Pour les systèmes Gd-H et Sm-H, une détérioration de l'agglomérat granuleux est quelquefois observée par une augmentation de la résistance électrique indépendante de l'action de l'hydrogène. Une reconstitution de l'échantillon fritté peut être obtenue par la suite.

II - Résistance électrique du système La-H.

Comme pour les autres systèmes Ce-H et Pr-H, deux grands domaines de variation de la résistance électrique se dégagent.

1 - Domaine La-LaH_{1.9}

Correspond au palier de l'isotherme pressions-compositions à 500° C, la pression d'équilibre est négligeable. L'hydruration est faite par additions successives d'hydrogène, l'équilibre est atteint pour chaque addition. La résistance électrique, au cours de l'absorption des atomes d'hydrogène, diminue faiblement et présente une stabilité apparente, de plusieurs heures. Une forte décroissance est enregistrée par la suite en maintenant l'échantillon à 500° C sans aucune modification des conditions de l'équilibre thermodynamique. Cette deuxième décroissance ne peut être attribuée qu'à un réarrangement des grains et n'a aucun rapport avec l'action de l'hydrogène ; en tout cas elle n'a pas un caractère général et se fait seulement pour certaines additions avec une importance inégale. Le frittage de l'échantillon métallique ne doit pas s'effectuer dans de bonnes conditions et à l'hydruration la dilatation en volume des grains donne lieu à un meilleur frittage.

Les variations de la résistance électrique qui intéressent cette étude sont celles provenant de l'action de l'hydrogène. On ne peut pas corriger les résultats et seulement une estimation peut être tirée de l'expérience quant à l'action de l'hydrogène. Pour cette raison que je ne donne pas la courbe $f(R/R_0, C) = 0$.

La conclusion qu'on peut tirer de l'étude expérimentale du système La-H relative au dihydrure est que R/R_0 à 500° C est voisine de l'unité, en tout cas il est plus grand que R/R_0 à 500° C pour le dihydrure de cérium.

2 - Domaine supérieur à LaH_{1.9}

La résistance électrique croît fortement avec la teneur

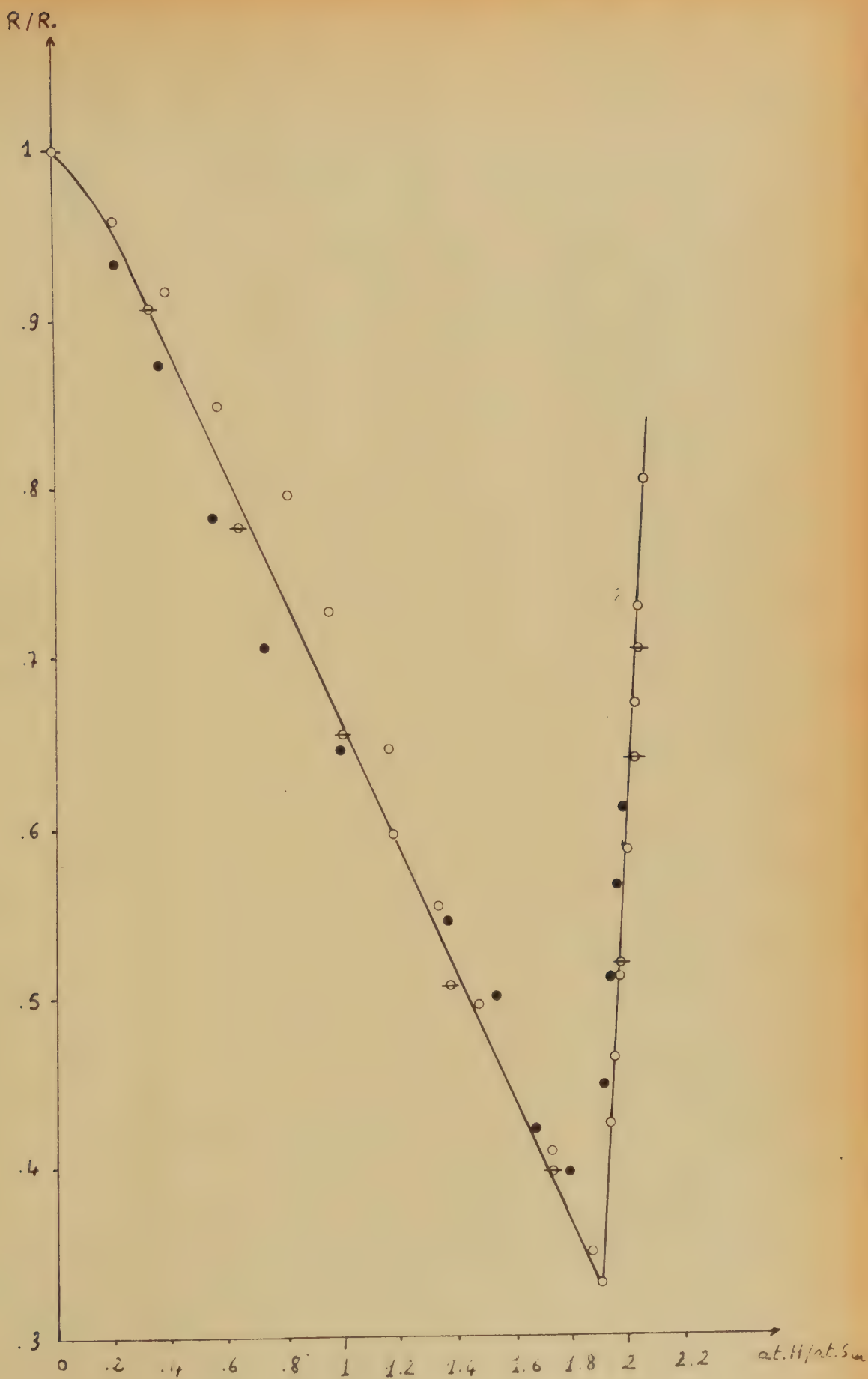


Fig: 20

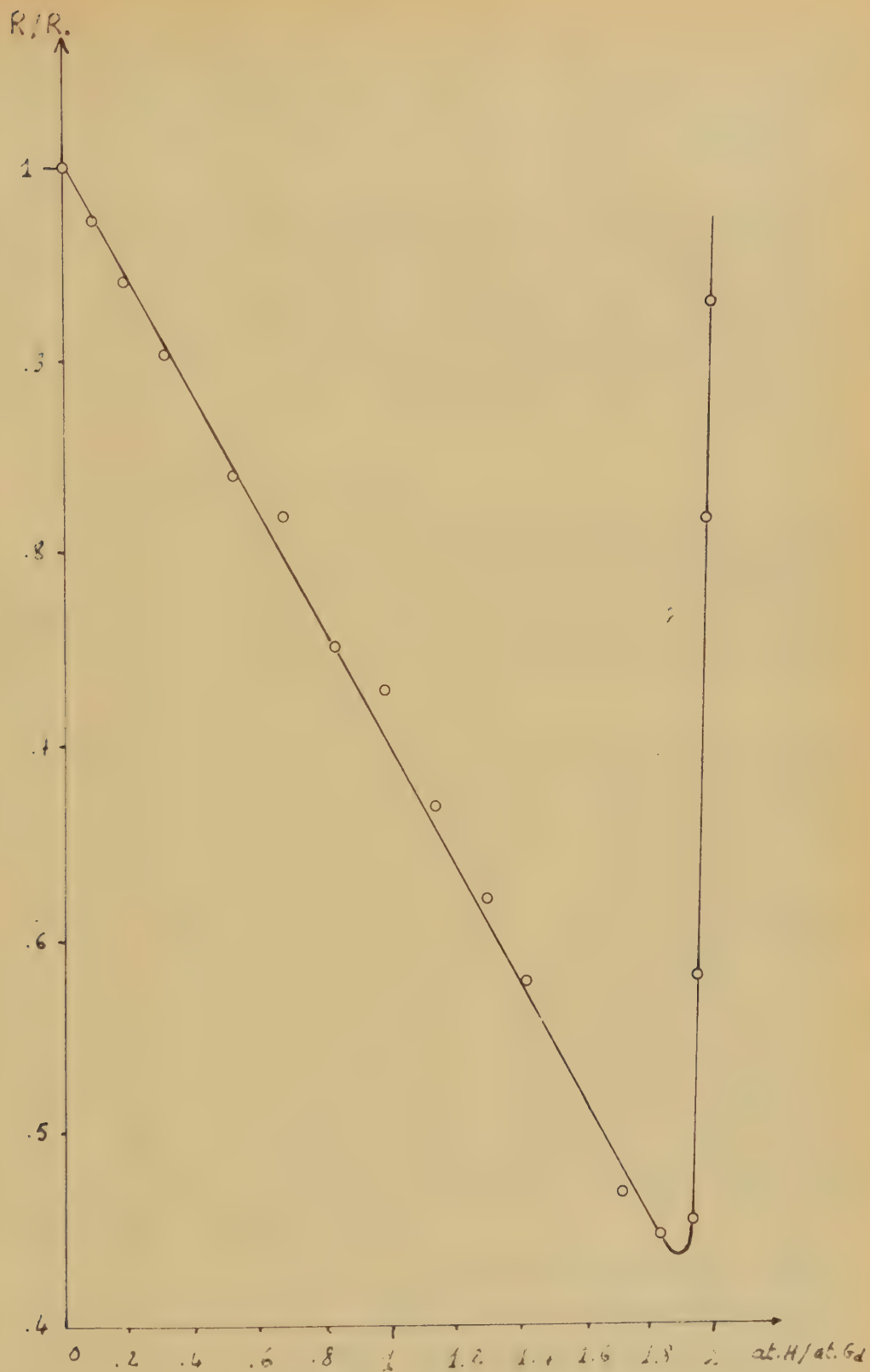


Fig: 2.1

en hydrogène. Ce phénomène est réversible c'est-à-dire que la résistance diminue fortement en prélevant des quantités d'hydrogène par désorption et les mêmes valeurs sont observées dans les deux opérations. Les variations de R/R_0 dans ce domaine sont linéaires et ont même ordre de grandeur que celles obtenues pour les systèmes Ce-H et Pr-H.

III - Systèmes Sm-H et Gd-H.

Le comportement de Sm-H et Gd-H est plus régulier que celui de La-H, les résultats sont cohérents et suffisamment reproductibles. On peut penser que le frittage des métaux est bon et qu'il n'est pas détruit quand on chauffe à 500° C, aucune transformation de structure n'est signalée pour ces deux éléments.

L'hydruration est faite à 500° C par l'absorption de quantités successives d'hydrogène. Deux grands domaines se dégagent comme pour les autres systèmes des métaux de terre rare avec l'hydrogène avec une phase α pour les petites teneurs en hydrogène.

Dans le domaine de remplissage des sites tétraédriques la résistance diminue fortement, plus pour Sm-H. Dans le domaine d'occupation des sites octaédriques la résistance croît fortement.

Sur la figure (20) j'ai donné les résultats obtenus sur trois échantillons préparés et étudiés de la même façon ($\circ \bullet \oplus$), on constate une certaine dispersion des points dans le domaine Sm-SmH_{1,9}, par contre les points s'alignent remarquablement sur la droite représentative du domaine supérieur à Sm₂H_{1,9}. La valeur de R/R_0 à SmH_{1,9} relative au dihydrure est voisine de 0.32.

Les variations de R/R_0 en fonction de la composition pour le système Gd-H sont données sur la figure 21 pour un échantillon. Le comportement est très satisfaisant, les points sont convenablement alignés sur les deux droites représentatives dans les deux domaines. $R/R_0 \approx 0.42$ à GdH_{1,9} est plus grand que R/R_0 à SmH_{1,9}.

CHAPITRE IV

NITRURES DE CERIUM ET DE PRASEODYME

A - MODE OPERATOIRE ET CINETIQUE DE LA REACTION.

Les nitrures peuvent être formés par action directe de l'azote soit sur le métal soit sur le dihydrure. La combinaison de l'azote avec un dihydrure de métal de terre rare est plus complète et plus facilement réalisable ; la diffusion de l'azote, se faisant plus facilement dans la masse de l'échantillon déjà occupé par l'hydrogène, est très rapide à des températures moyennes de l'ordre de 350°C ce qui n'est pas le cas de la diffusion de l'azote dans la masse de l'échantillon métallique.

I - Mode opératoire.

La lame du métal est hydrurée à 500°C en admettant l'hydrogène par petites quantités successives comme pour l'étude des systèmes M-H, afin d'éviter les fissures ou l'effritement. L'hydruration est poussée jusqu'à des compositions supérieures à MH_2 . Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la teneur en hydrogène est ramenée à 1.9 at.H/at.M correspondant à la fin du palier de l'isotherme pressions-compositions et à une pression d'équilibre négligeable. Pour cela l'hydrogène de l'enceinte est évacué en faisant le vide et l'hydrogène réparti en sites octaédriques est désorbé. Après cette opération de désorption, la lame est formée uniquement de la phase β en présence d'une quantité négligeable d'hydrogène dans l'enceinte.

L'azote est alors admis dans l'enceinte par quantités bien déterminées. Pour chaque quantité l'équilibre est attendu et une opération d'évacuation de l'hydrogène de l'enceinte et des sites octaédriques est nécessaire. La résistance électrique mesurée en fin de chaque addition d'azote est celle de la lame comprenant une partie nitrure et une partie dihydrure.

II - Formation du nitrure.

Le nitrure se forme au dépens du dihydruure, un atome d'azote déplaçant deux atomes d'hydrogène. L'étude cinétique est nécessaire pour montrer la forme que revêt le déplacement de l'hydrogène, nous étudierons d'une part la pression dans l'enceinte et la résistance électrique en fonction du temps et d'autre part la résistance électrique en fonction de la pression en cours de réaction.

A l'admission de l'azote (l'échantillon étant formé de la phase dihydruure), une absorption est enregistrée par une diminution de la pression de l'enceinte, suivie après quelques minutes d'une désorption suivant une loi parabolique en fonction du temps. La résistance électrique pour sa part augmente dès l'admission de l'azote coïncidant avec une absorption apparente et continue d'augmenter mais plus faiblement avec la désorption.

III - Evolution du système MH_2 - N. (figures 26-27-28-29.)

L'analyse comparative des courbes cinétiques et de la courbe $f(R/R_0, P)=0$ nous renseigne sur l'évolution des différentes phases. Les atomes d'azote diffusant dans le dihydruure déplacent le double de leur nombre d'atomes d'hydrogène. Tant que la pression du gaz dans l'enceinte est supérieure à celle nécessaire pour l'équilibre MH_2 - H, les atomes d'hydrogène déplacés ne sont pas évacués dans l'enceinte mais se répartissent dans les sites octaédriques que présente la phase dihydruure. Ainsi s'expliquerait d'une part la perte de pression dans l'enceinte (absorption de gaz) provenant de la fixation d'atomes d'azote, les atomes d'hydrogène déplacés occupant les sites octaédriques, et d'autre ^{part} l'augmentation très forte de la résistance électrique provenant de l'action conjuguée de l'azote absorbé et de l'hydrogène déplacé se répartissant dans sa totalité dans les sites octaédriques.

Une fois que la pression dans l'enceinte ne représente plus la

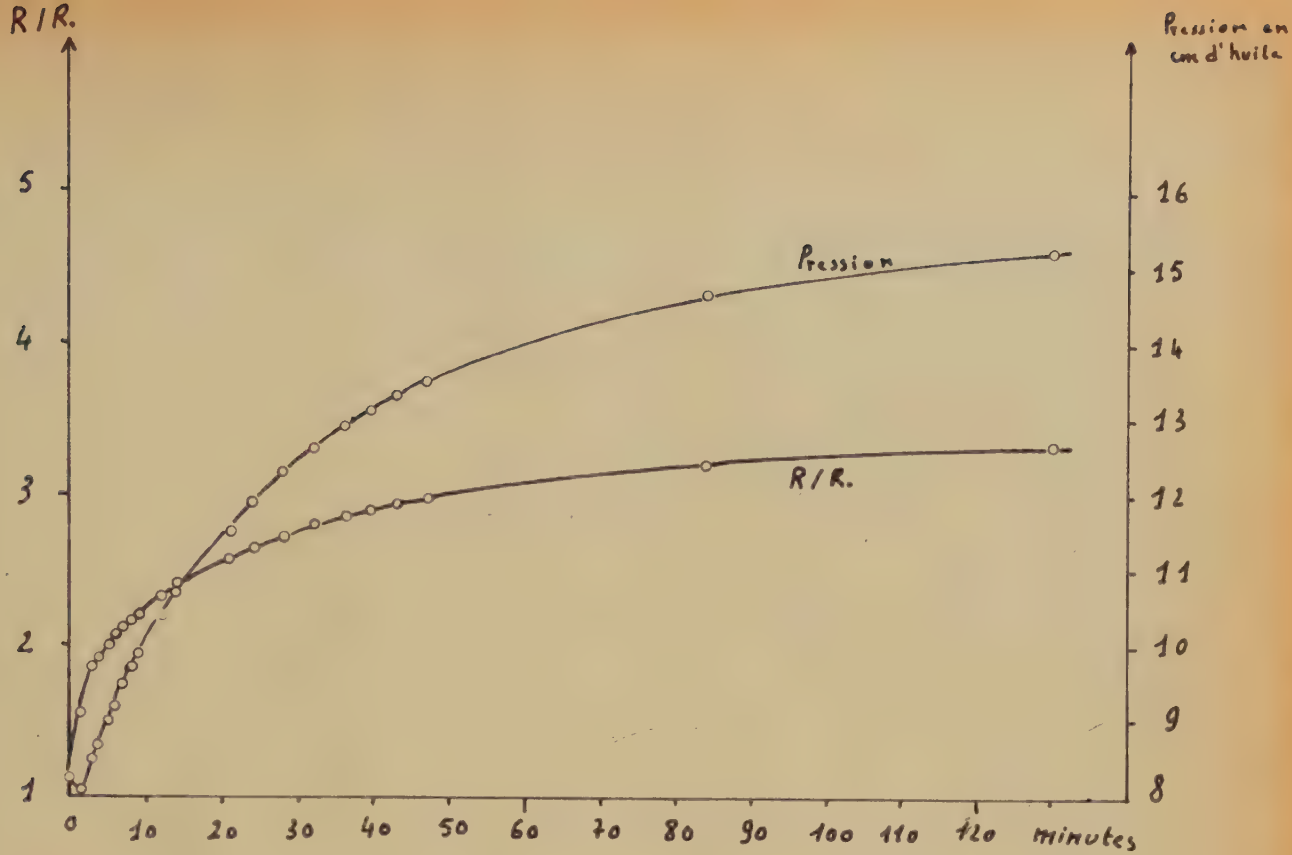


Fig: 26

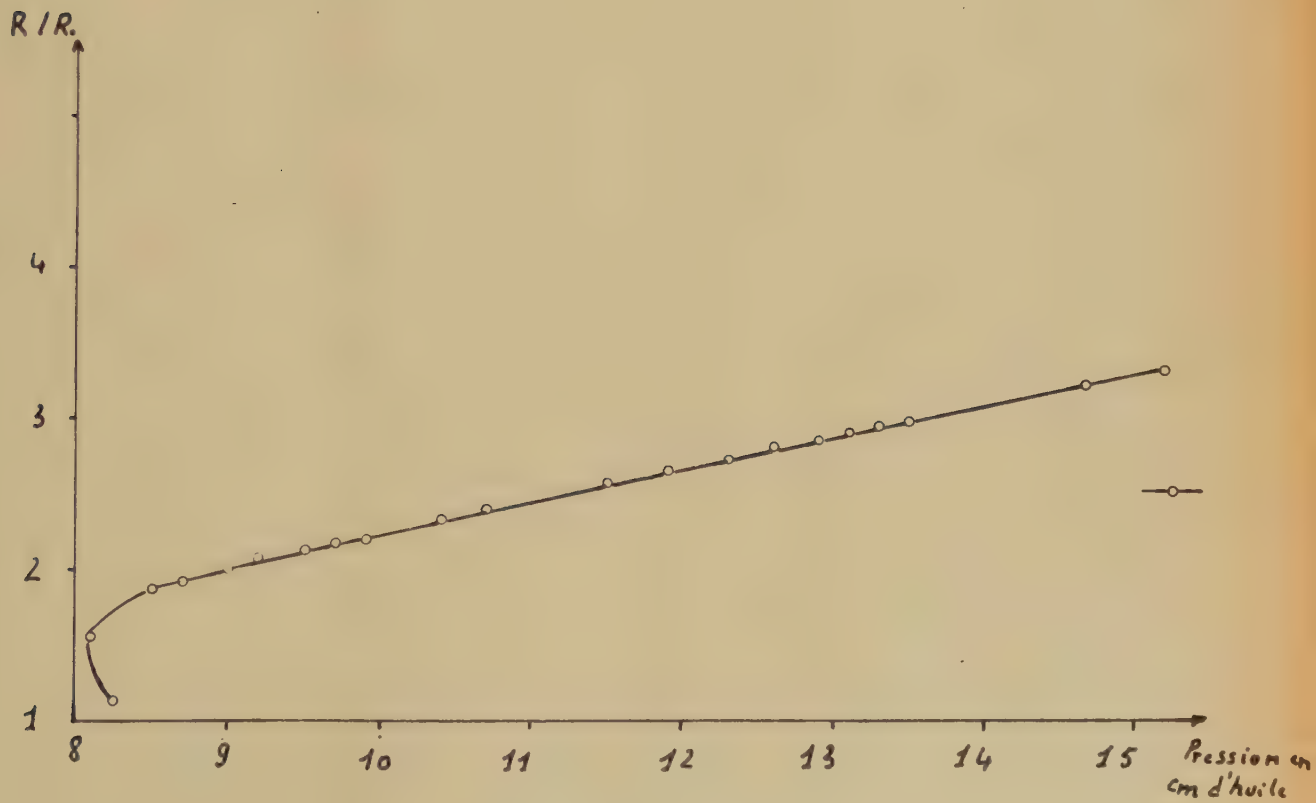


Fig: 27

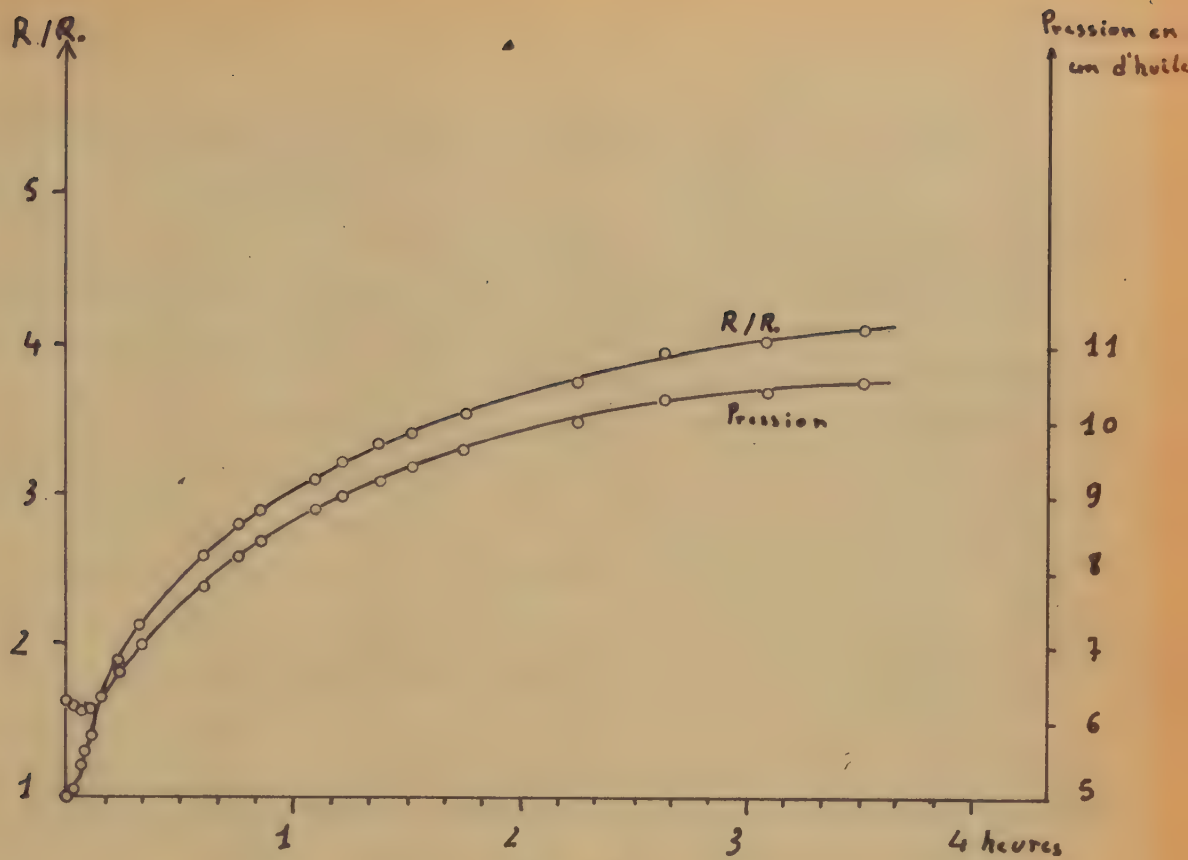


Fig: 28

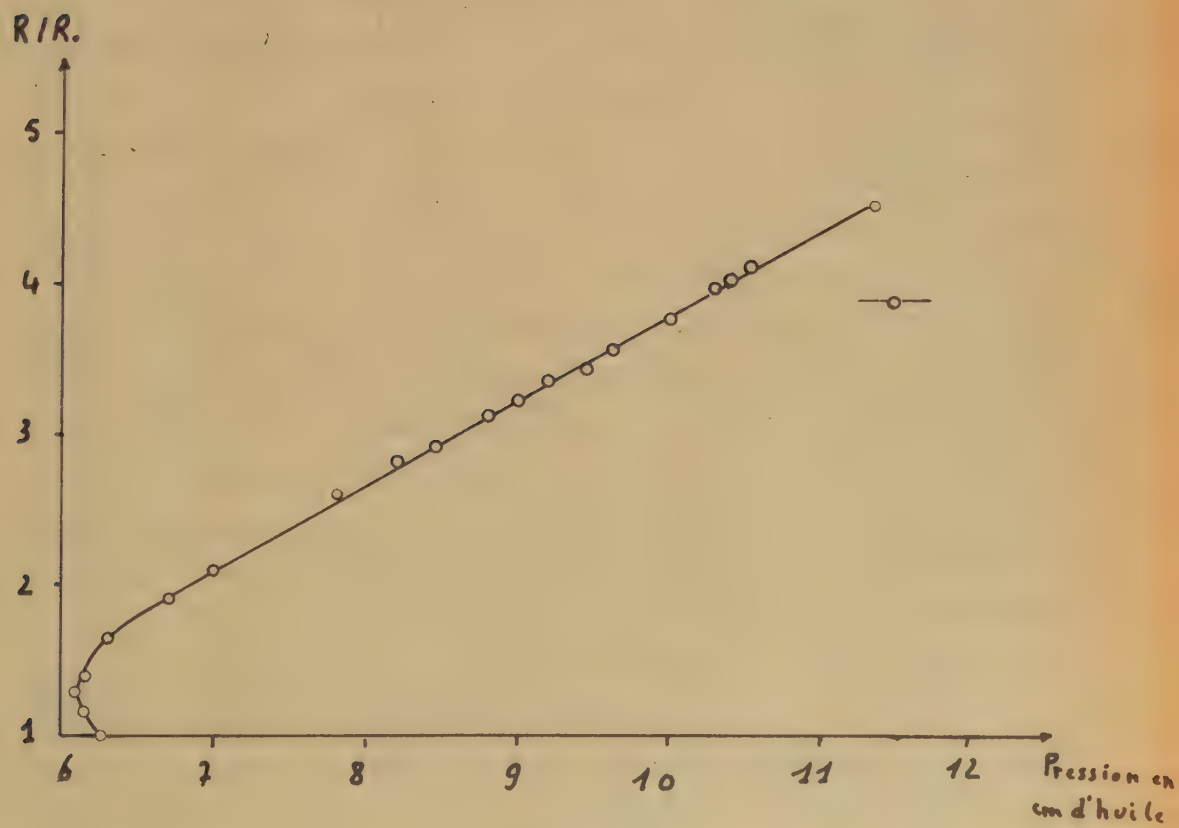


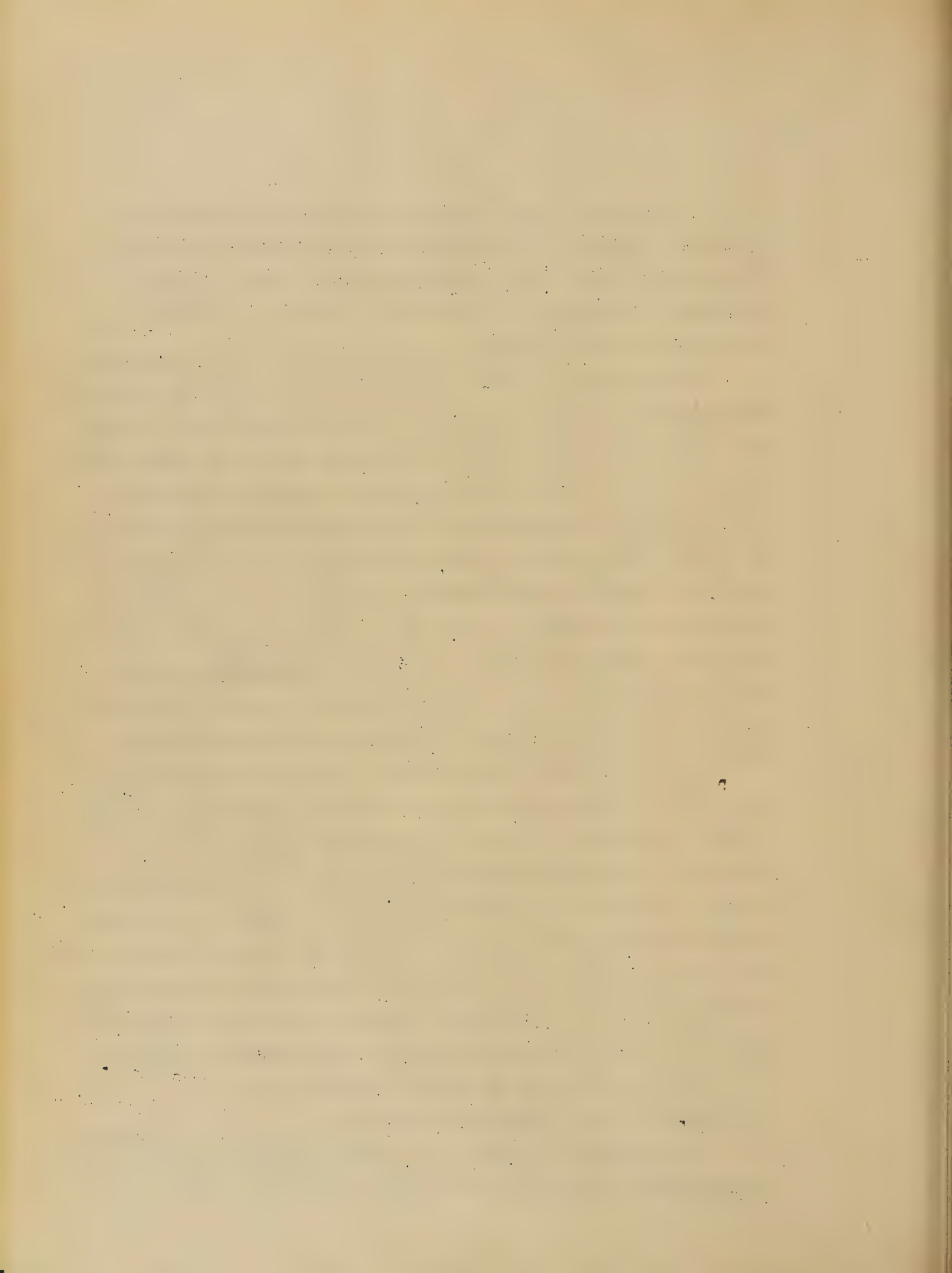
Fig: 29

pression d'équilibre pour le peuplement des sites octaédriques en quantités appropriées, l'hydrogène déplacé est évacué en partie, l'autre partie ira toujours occuper les sites larges du dihydrure. A ce moment la désorption s'amorce et la pente de la résistance en fonction du temps diminue.

Pour une quantité d'azote admise inférieure à celle nécessaire pour saturer l'échantillon et en fin de réaction le gaz de l'enceinte est formé exclusivement d'hydrogène. Il ne représente pas le double de la quantité d'azote admise du fait qu'une partie des atomes d'hydrogène occupe les sites octaédriques. Des opérations successives de désorption et d'évacuation de l'hydrogène sont alors nécessaires. On observe que la quantité d'hydrogène évacuée ainsi est plus grande que celle contenue dans l'enceinte, la différence ne pouvant provenir que de l'hydrogène retenu par l'échantillon, plus précisément par la partie dihydrure, ce qui confirme le point de vue exposé plus haut. Au cours de cette évacuation ^{de cette} et désorption la résistance électrique diminue nécessairement du fait de la perte des atomes d'hydrogène des sites octaédriques de la phase dihydrure.

Dans le cas d'une addition d'azote nitrurant complètement l'échantillon, l'évacuation du gaz de l'enceinte (pouvant être un mélange d'hydrogène et d'azote si la quantité d'azote admise est supérieure à la composition stœchiométrique du nitrure) ne provoque aucune variation de la résistance électrique et aucune désorption n'est observée, la quantité de gaz évacué est égale à celle contenue dans l'enceinte. Ceci était à prévoir et va dans le sens de l'explication donnée plus haut; en effet l'échantillon complètement nitruré et n'ayant plus d'élément dihydrure, n'a plus la possibilité de fixer d'atomes d'hydrogène dans les sites larges. La résistance électrique mesurée avant ou après l'évacuation est la même et représente celle de l'échantillon nitrure.

En conclusion, la phase γ est propre au dihydrure et il n'est pas possible d'avoir des sites octaédriques faisant partie de la



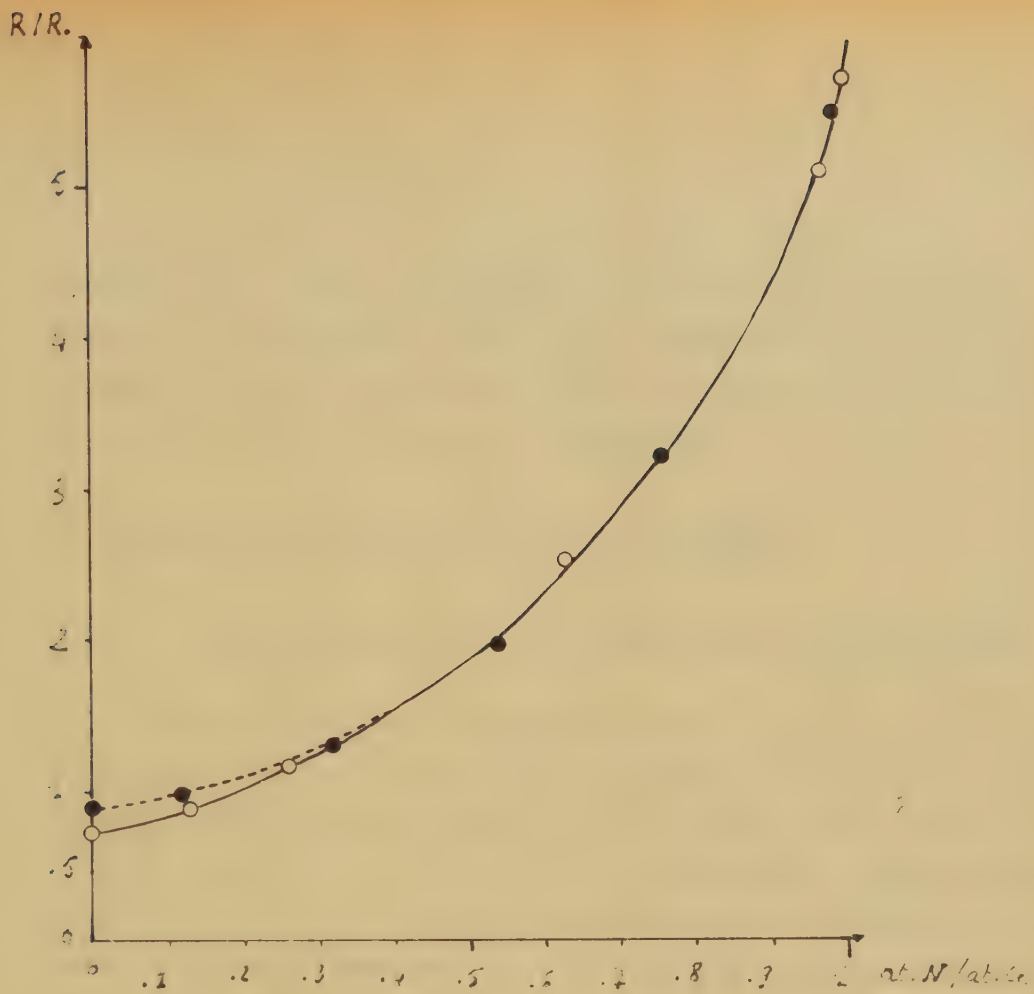


Fig: 22

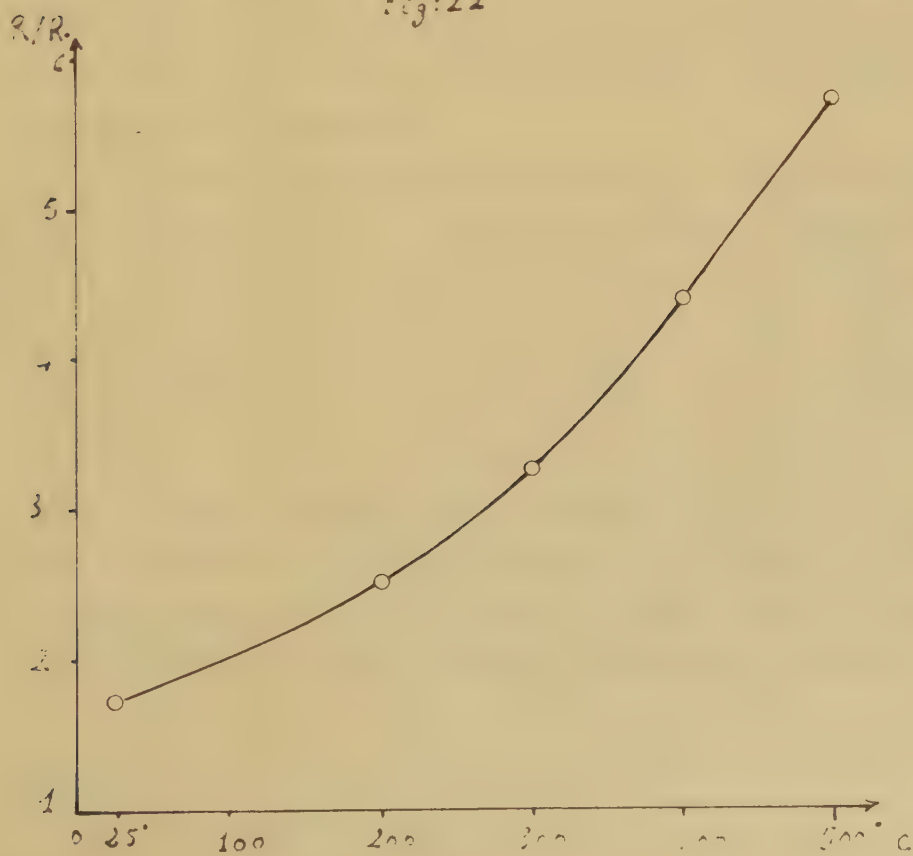


Fig: 23

phase nitrure. Tant que l'échantillon comporte du dihydrure on observe une occupation plus ou moins importante par les atomes d'hydrogène des sites octaédriques, fonction de la pression de l'enceinte et de la quantité de dihydrure.

B - RESULTATS CONCERNANT LE NITURE DE CERIUM.

I - Variations de R/R_0 en fonction de la teneur en azote.

Il s'agit de la résistance électrique d'un échantillon mixte de dihydrure et de nitrure, en proportions variables. Les variations de résistance d'un tel échantillon en fonction de la teneur en azote ont une portée très limitée pour l'interprétation générale des nitrures du fait de la complexité du phénomène provenant de la présence d'atomes d'hydrogène. Les courbes $f(R/R_0, C_N)=0$ seront très peu représentatives de l'action de l'azote sur un métal de terre rare sauf bien sûr pour les compositions maximales en azote, au voisinage de 1 at.N/at.M, où la résistance électrique est essentiellement celle du nitrure.

R_0 étant la résistance électrique de la lame métallique à la même température que R , les rapports R/R_0 sont donnés en fonction de la composition d'azote en at.N/at.Ce pour la température de 500°C et pour deux échantillons (o*) fig. 22. La courbe obtenue représente les variations de R/R_0 d'un échantillon mixte de dihydrure et de nitrure. On voit que l'effet de l'azote est d'augmenter la résistance électrique. L'allure de la courbe n'est pas très facile à élucider, on peut toutefois admettre que la présence des sites octaédriques dans la partie dihydrure n'est pas étrangère à l'atténuation de l'action de l'azote. Pour les fortes teneurs en azote (très peu de $Ce H_2$ dans l'échantillon) la courbe devient sensiblement linéaire.

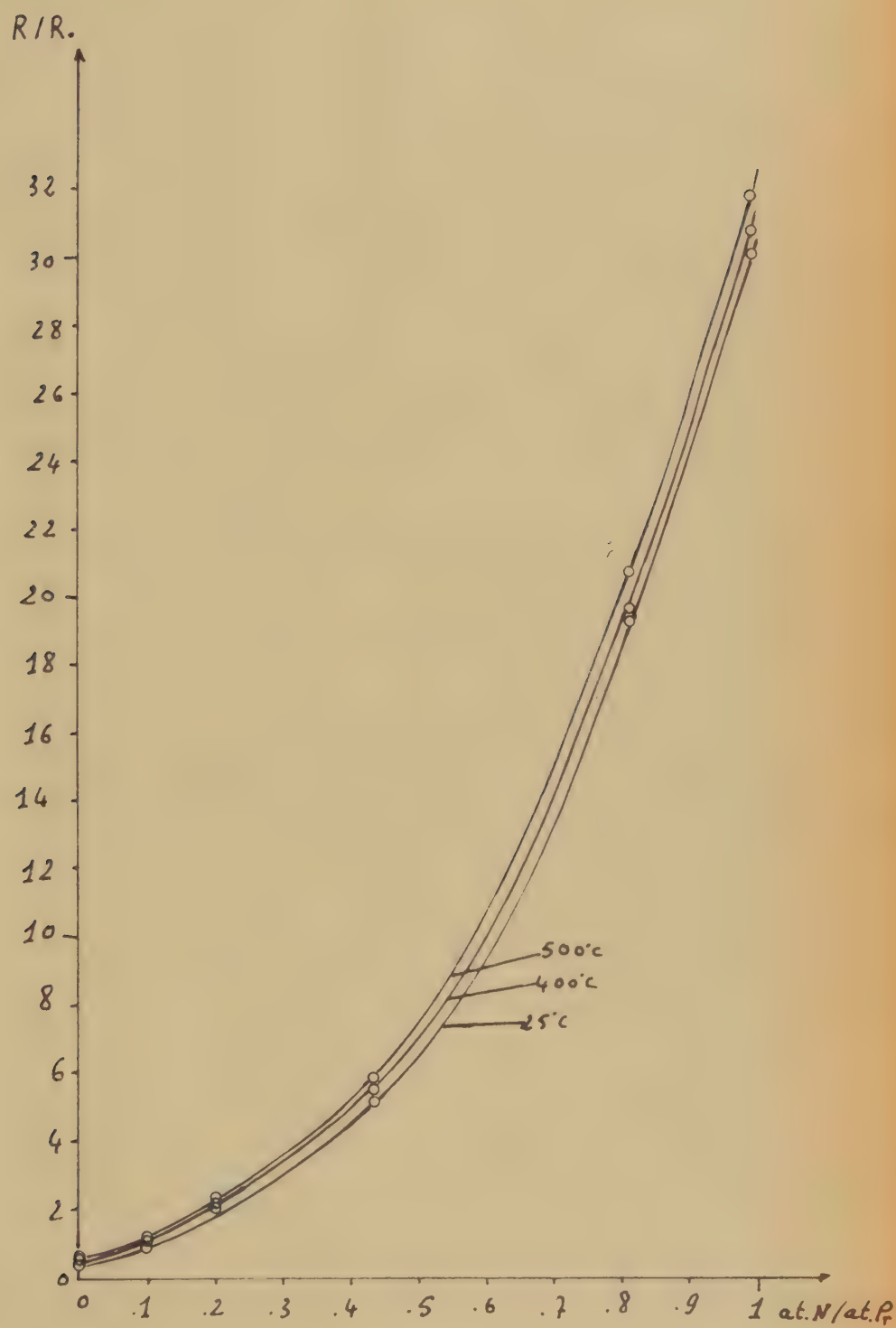


Fig: 24

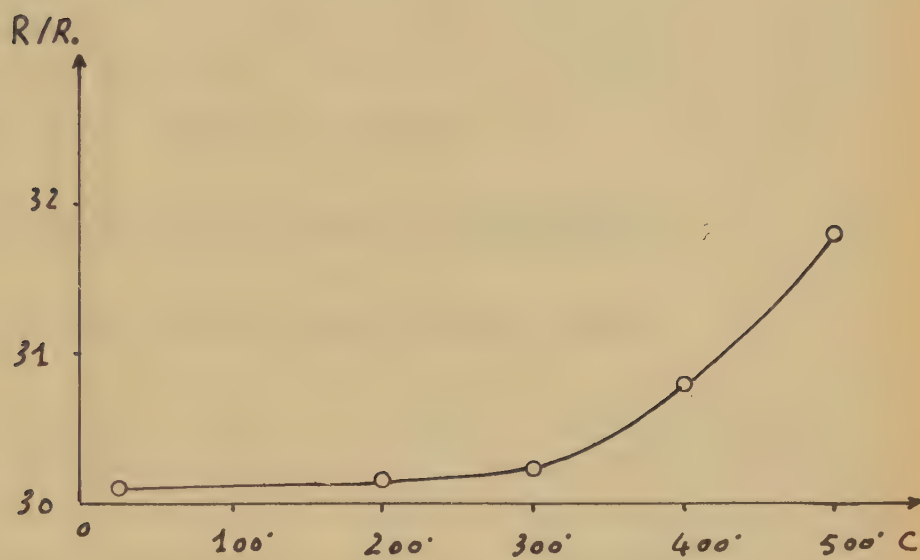


Fig: 25

II - Variations thermiques de la résistance électrique de Ce N.

Les variations thermiques de la résistance électrique du nitrure de cérium (à 0.99 at.N/at.^{Ce}) sont données sur la fig : (23). Une première constatation s'impose, les grandes variations de R/R_0 en fonction de la température. L'explication avancée sera donnée plus loin à la lumière d'autres données, notons toutefois que la résistance du nitrure n'est pas très grande et qu'elle représente les $3/2$ environ de la résistance du métal à la température ambiante.

C - RESULTATS CONCERNANT LE NITRURE DE PRASEODYME.

I - Variations de R/R_0 avec la teneur en azote.

Les variations de R/R_0 d'un échantillon mixte de dihydruure et de nitrure de praséodyme en fonction de la teneur en azote à différentes températures sont données sur la figure (24). De même que pour le cérium, l'allure des courbes est difficile à interpréter, on peut faire intervenir la présence des sites octaédriques de la partie dihydruure pour expliquer l'action de plus en plus forte de l'azote à mesure que le nombre de sites diminue et que la nitruration est avancée.

II - Variations thermiques de la résistance électrique de Pr N.

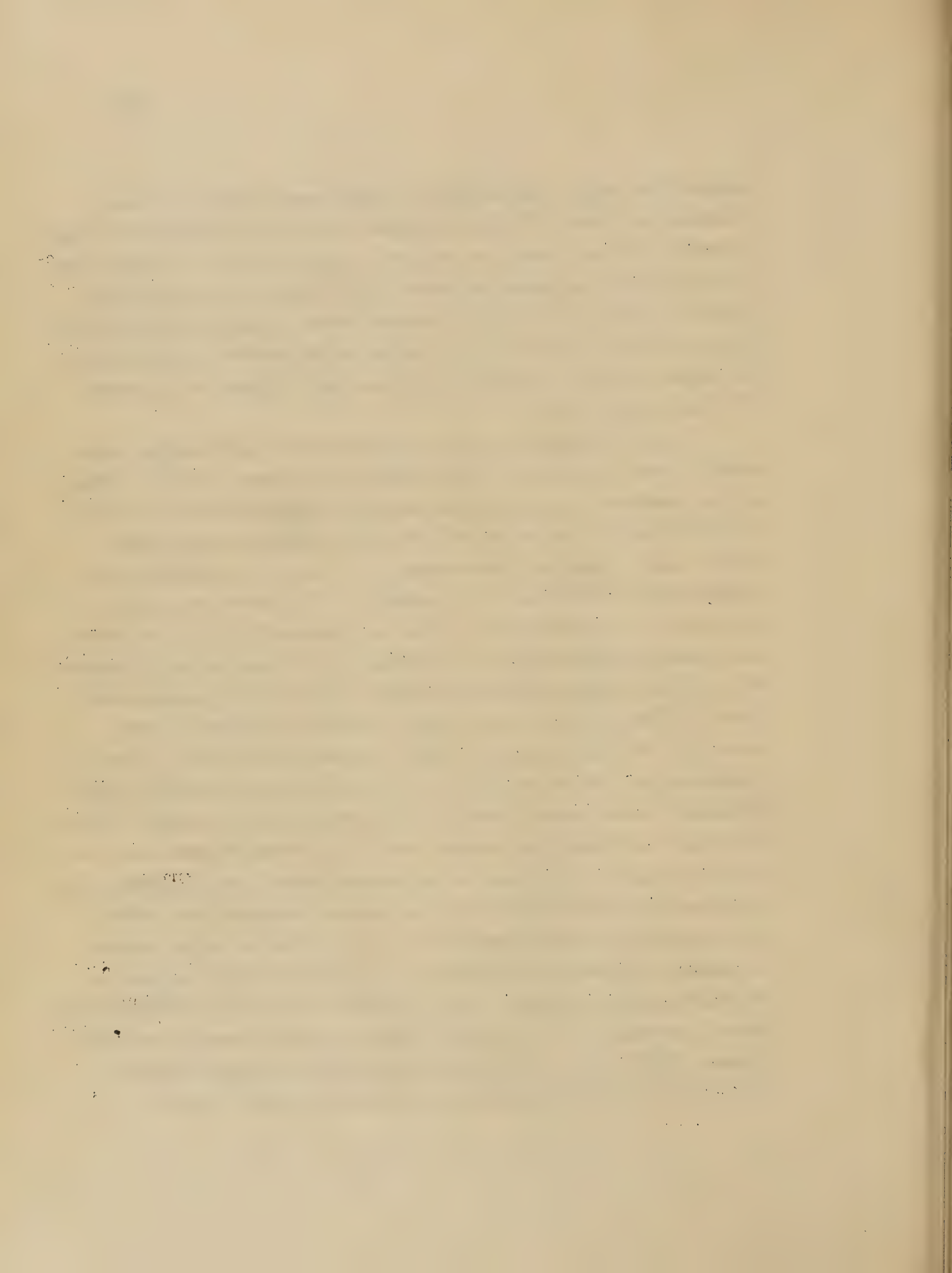
Les variations thermiques de R/R_0 du nitrure de praséodyme (0.99 at.N/at.Pr) sont données sur la fig(25). On constate que la résistance du nitrure varie en fonction de la température proportionnellement à la résistance du métal jusqu'à 300°C , au delà de cette température les variations de R/R_0 sont relativement, fortement croissantes.

D - COMPARAISON DES DEUX NITRURES ETUDIES. DISCUSSION.

Les résultats concernant la résistance électrique de CeN et Pr N

montre d'une façon précise que le comportement de Ce et Pr sous l'action de l'azote n'est pas le même. D'une part la résistance électrique de CeN est faible par rapport à celle de Pr N et d'autre part les variations thermiques relatives de Ce N sont très grandes par rapport à celles de Pr N. En d'autres termes, malgré une résistivité faible de Ce N, la pente de la courbe de résistivité en fonction de la température est beaucoup plus grande que la pente de la courbe de résistivité de Pr N.

Il faut attribuer au nitrure de cérium une modification fondamentale dans la structure électronique par rapport à celle du métal et du dihydruure. Les variations thermiques inhabituelles de la résistivité de Ce N et sa valeur très faible suggèrent une augmentation dans la densité électronique de la bande de conduction par transfert de l'électron de la couche 4f. Il y aurait une similitude entre la contraction de la maille élémentaire c.f.c. du cérium aux basses températures et l'hypothèse de la migration de l'électron 4f vers les couches externes et entre la contraction anormalement forte de CeN par rapport aux autres nitrures de métaux de terre rare (37). Ce point a fait l'objet d'une publication (16), il est à remarquer que l'étude magnétique de CeN faite par Albany (18) parallèlement à cette étude a conclu à la migration des électrons 4f pour expliquer la disparition presque totale du paramagnétisme sous l'action de l'azote ce qui apporte une preuve formelle de l'hypothèse du transfert de l'électron 4f vers les couches externes. Par contre, la susceptibilité magnétique de Pr N est voisine de celle du métal et aucune modification importante de la structure électronique de Pr N par rapport au métal n'est à envisager. En accord avec cela, la résistance électrique de Pr N comporte dans un large intervalle de température (25°C, 300°) des variations thermiques proportionnelles aux variations thermiques de la résistance du métal (fig.25),



Quelques essais de nitruration sur des échantillons de lanthane montrent que La N se comporte comme Pr N et que la résistance électrique est relativement forte avec des variations thermiques voisines de celles du métal. Dans le cas du lanthane, aucune modification de structure électronique comme celle invoquée pour le nitrure de cérium n'est possible étant donné l'absence l'électron $4f$. En tout cas il est admis qu'une modification de structure électronique de l'élément de terre rare dans les composés est souvent observée tendant à ramener l'élément à une configuration plus stable. Les configurations les plus stables pour la série des éléments des terres rares sont : celle du lanthane $4f^0$, celle du gadolinium $4f^7$ et celle du lutétium $4f^{14}$. Une telle modification de structure électronique est accompagnée d'une variation dans la distance interatomique : contraction pour un transfert d'électron $4f$ vers les couches externes et dilatation pour un transfert d'un électron des couches externes vers la couche $4f$.

A l'exception du cérium, la résistivité d'un nitrure de métal de terre rare peut-être estimée à 30 fois celle du métal. Donc les nitrures considérés sont de conducteurs moyens. D'autre part les variations thermiques de la résistance ont été trouvées normales c'est-à-dire augmentant avec la température dans un très grand domaine (-198°C , 500°C). Ceci incite à considérer les produits Ln N plutôt comme des composés interstitiels que comme des composés ioniques. Les atomes d'azote occupent certainement les sites octaédriques et diffusent les électrons de conduction.

On peut rapprocher l'action de l'azote sur la résistance électrique de l'action de l'hydrogène en site octaédrique (phase δ) seulement dans le domaine ($\text{Ln H}_{1.9}$, $\text{Ln H}_{2.25}$). Le rapport R/R_0 (R_0 résistance du métal) pour 1 at. H/at. Ln a été évaluée à 5; la section efficace de diffusion est évidemment plus faible pour un atome d'hydrogène que pour un atome d'azote.

Pour le nitrure de cérium, la résistivité provenant de la diffusion des électrons de conduction par les atomes d'azote sont en partie compensée par un apport électronique à la bande de conduction résultant du transfert

de l'électron 4f. Il est à remarquer d'autre part que le cérium dans le nitrure présente la valence 4, ainsi il n'y a pas correspondance entre les valences des deux éléments. Comme la composition du nitrure le plus riche est un atome d'azote par atome de métal, de même que pour les autres nitrures, on est conduit à conclure à une détermination de la composition par des exigences géométriques caractéristiques des composés intermétalliques.

CHAPITRE V.

CONCLUSIONS GENERALES SUR LA RESISTANCE ELECTRIQUE DES SYSTEMES M-H.

Nous verrons successivement les points suivants :

- Anomalie de courbure des isothermes $f(R/R_0, c)=0$.
- Effet de l'hydrogène dans le composé MH_2 .
- Effet de l'hydrogène dans les solutions solides α et γ .

A - ANOMALIE DE COURBURE.

Rappelons qu'il s'agit de la courbure présentée éventuellement par les isothermes $f(R/R_0, c)=0$ dans le domaine $M-MH_2$ pour les systèmes Ce-H et Pr-H.

I - Conditions de manifestation de l'anomalie.

Les conditions dans lesquelles cette anomalie est observée sont différentes pour les deux systèmes étudiés.

1 - Système Ce-H.

L'anomalie apparaît quand on procède à un refroidissement après chaque addition d'hydrogène. Son importance varie d'un échantillon à un autre et dépend du mode de refroidissement. Dans le cas où la température de 500°C est maintenue durant toute l'expérience, l'isotherme est une droite dans le domaine $M \text{ Ho.1} - MH_{1.8}$; dans le cas contraire l'allure de l'isotherme est hyperbolique ainsi d'ailleurs que les isothermes pour les autres températures, obtenues par refroidissement. La valeur de R/R_0 à 500°C pour le dihydrure ($M H_{1.8}$) dans les deux cas est la même; l'anomalie n'affecte donc en rien la résistivité du dihydrure.

2 - Système Pr - H.

L'échantillon métallique peut, on le sait, présenter soit la structure c.f.c. soit la structure h.c. Pour un métal à forte proportion de variété c.f.c. l'isotherme d'hydruration $f(R/R_0, c)=0$ à 500°C est une droite dans tout le domaine du palier de l'isotherme pressions-compositions

Pour le métal présentant la structure cristalline h.c., l'isotherme d'hydruration $f(R/R_0, c) = 0$ à 500°C (et à toute température) à une allure hyperbolique. Qu'on procède à des refroidissements à la fin des additions successives d'hydrogène ou qu'on maintienne la température de 500°C durant toute l'expérience, cette particularité est observée et elle a même importance . De même le mode de refroidissement est sans effet sur l'importance de l'anomalie pour les isothermes à différentes températures .

Comme pour le système Ce-H, la valeur de R/R_0 au minimum de la courbe $f(R/R_0, c) = 0$ est la même quel que soit l'échantillon, quelle que soit la structure de l'échantillon (en tenant compte de la différence de R_0 pour les deux variétés) et quel que soit le mode opératoire.

3 - Tableau résumant les différents cas.

$f(R/R_0, c) = 0$ linéaire	anomalie de courbure
ce-H non refroidi	ce-H refroidi
Pr-H (métal c.f.c.)	Pr-H (métal h.c.)

II - Observations directes.

Elles ont été faites sur des échantillons partiellement hydrurés (à 1 at. H/at.M environ). On a déjà signalé que les phases dihydrure et métallique sont distinctes et qu'on peut admettre à priori qu'un échantillon partiellement hydruré est formé de deux parties séparables : le dihydrure et la phase métallique. On observe, en effet, sur de tels échantillons des régions composées d'un produit très dur et friable et d'autres régions de la lame très brillantes et très malléables.

D'après la disposition dans la lame des domaines élémentaires de dihydrure et de métal, on peut classer schématiquement les échantillons en deux catégories.

Dans une première catégorie d'échantillons, les éléments hydrures forment une couche qui se présente sous forme de parallélépipède creux enveloppant un parallélépipède plein formé exclusivement d'éléments de la

phase métallique (schéma I). Le grattage de tels échantillons donne une poudre très fine de grains très durs; à une certaine profondeur apparait la phase métallique brillante et malléable.



Schéma I

Une seconde catégorie d'échantillons dans lesquels des parties entières sont hydrurées suivant toute la section et d'autres parties complètement métalliques suivant toute la section (schéma II).



Schéma II

En d'autres termes, on peut considérer deux sortes de front d'hydruration; pour le schéma (I) la surface d'un parallélépipède qui diminue à mesure que l'hydruration progresse et pour le schéma (II) un ou plusieurs plans (mais en nombre fini) suivant la section. Ce dernier cas est observé pratiquement : des lames partiellement hydrurées comportaient des régions formées exclusivement de MH_2 , régions très fragiles et se brisant au moindre choc. Les autres régions des lames sont malléables et brillantes; exemptes de toute trace de MH_2 .

La disposition des éléments hydrures dans la lame est intéressante, car elle est en liaison directe avec l'anomalie de courbure. En effet, l'anomalie est observée quand l'hydruration se fait de l'extérieur vers l'intérieur (schéma I) et n'existe pas dans le cas du schéma II. Précisons toutefois que les deux schémas considérés correspondent à des cas extrêmes, et que plus particulièrement pour le système Ce-H refroidi, il y a lieu de considérer le plus souvent une hydruration faisant intervenir un schéma de propagation intermédiaire entre les schémas I et II.

III- Etude de l'anomalie de courbure.

Supposons l'hydruration conforme au schéma I; soit s et l respectivement l'aire de la section et la longueur de l'échantillon. Pour une composition c (en at. H/at. M) appelons x l'aire de la section du parallélépipède creux extérieur groupant les éléments hydrures. L'aire de la section du

parallélépipède plein serait $s - x$.

Soit r la résistance électrique du parallélépipède hydrure et r_0 la résistance électrique du parallélépipède métal. La résistance électrique R de l'ensemble est donnée par :

$$(1) \quad 1/R = 1/r + 1/r_0$$

En prenant $\alpha = R_{MH_2} / R_0$ qui représente l'action de l'hydrogène sur la résistance électrique dans le composé MH_2 on a :

$r = \frac{s}{x} R_{MH_2} = \alpha \frac{s}{x} R_0$ et $r_0 = \frac{s}{s-x} R_0$, car toutes ces résistances correspondent à la même longueur l . (1) devient alors :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\alpha \frac{s}{x} R_0} + \frac{1}{\frac{s}{s-x} R_0} \quad \text{et}$$

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{1 + \frac{x}{s} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)} \quad ; \text{ en posant } (2) \frac{1-\alpha}{\alpha} = k \text{ et en re-}$$

marquant que x/s varie essentiellement comme $c/2$ nous avons

$$(3) \quad R/R_0 = \frac{1}{1+kc} \quad \left| \begin{array}{l} c=b \\ c=a \end{array} \right.$$

a et b donnant le domaine de validité de la formule (3) sont les compositions limites du palier isothermale pressions-compositions. L'hydruration étant faite dans mes expériences à 500°C on prendra $a=0$ et $b = 1.9 \text{ at.H/at.M}$. On verra plus loin qu'en prenant $a=0$ pour l'isotherme à 500°C il y a lieu d'introduire dans (4) un terme correctif.

Considérons le cas où l'hydruration se fait conformément au schéma II. Le calcul très simple conduit à la formule

$$R/R_0 = 1 - \alpha kc \quad \left| \begin{array}{l} c=b \\ c=a \end{array} \right. \quad (4)$$

Dans les formules (3) et (4), la température intervient par α et k . Ce dernier sera déterminé expérimentalement non par la formule (2) mais en prenant R/R_0 au minimum de la courbe expérimentale et en calculant k par la formule (4). Car α représente R/R_0 pour le dihydrure de composition 2 at.H/at.M ; à 500°C cette composition ne peut

pas être atteinte et la composition maximale du dihydruure est voisine de 1.9 at.H/at.M. Le tableau suivant donne les valeurs de k pour les systèmes Ce-H et Pr-H.

	500°C	400°	300°	200°	25°
$k_{(Ce-H)}$	.23	.34	.47	.60	.79
$k_{(Pr-H)}$	.35	.454	.578	726	.921

Les courbes représentatives de (3) avec les valeurs de k et tirés du tableau précédent sont données sur les figures (3) et (4) pour le système Ce-H et (19) pour le système Pr-H. (ronds pleins).

IV - Discussion .

1 - Système Pr-H

L'accord est satisfaisant entre l'expérience et les résultats déduits de la relation établie plus haut. En fait, il apparaît que l'hydruration du praséodyme se fait effectivement suivant le schéma I et que par conséquent les isothermes $f(R/R_o, C)=0$ expérimentales ont bien l'allure hyperbolique.

Un décalage entre les deux isothermes expérimentale et théorique à 500°C apparaît fig (19); il s'agit probablement d'une erreur dans la valeur expérimentale de $(R_{PrH_{1.834}}/R_o)$ 500°C qui intervient dans le calcul de k. Une valeur plus faible de ce dernier donnerait un meilleur accord, en prenant par exemple R/Ro à 1.66 at.H/at.Pr pour le calcul de k. En tout cas pour l'isotherme à 500°C une correction s'impose pour tenir compte de la présence de la phase α à cette température. Pour cela un terme additif est introduit au numérateur de (4) il est de 0.035. Ce chiffre représente la valeur de R/Ro à l'intersection de l'axe des ordonnées avec la branche extrapolée de la courbe expérimentale $f(R/R_o, c)=0$ relative à la phase α (domaine 0.07-1.9at.H/at.Pr).

L'écart observé entre les isothermes expérimentale et théorique à 400°C, pour les petites teneurs en hydrogène, est dû probablement

THE
JOURNAL
OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 31
PART 1
1901

CONTENTS
PAGES
The Evolution of the Human Mind, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 1

The Evolution of the Human Body, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 11
The Evolution of the Human Soul, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 21
The Evolution of the Human Spirit, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 31

The Evolution of the Human Intellect, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 41
The Evolution of the Human Emotions, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 51
The Evolution of the Human Senses, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 61

The Evolution of the Human Faculties, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 71
The Evolution of the Human Powers, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 81
The Evolution of the Human Qualities, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 91

The Evolution of the Human Characteristics, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 101
The Evolution of the Human Attributes, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 111
The Evolution of the Human Properties, by H. S. GOSWAMI, Esq., F.R.S.E. 121

à la présence de faibles traces de la phase α qui modifient dans cette région la courbe expérimentale.

2 - Système Ce-H.

En général, un écart est observé entre les valeurs mesurés et les valeurs calculés de R/R_o pour toutes les températures étudiées (fig3). Cela ne met pas en jeu la validité du calcul effectué, car en réalité l'hydruration se fait non pas suivant le schéma I mais suivant un schéma intermédiaire entre I et II. Aussi les courbes expérimentales sont-elles intermédiaires entre les courbes linéaires de (4) et les courbes d'allure hyperbolique de (3). Pour plusieurs échantillons étudiés, il ressort en effet que les résultats expérimentaux sont compris entre les segments de droite $R/R_o = 1 - \alpha k c$ $\left\{ \begin{array}{l} c=b \\ c=a \end{array} \right.$ et les branches d'hyperbole $R/R_o = \frac{1}{1+kc}$ $\left\{ \begin{array}{l} c=b \\ c=a \end{array} \right.$

Cependant il est possible d'obtenir pour certaines conditions de refroidissement, des courbes expérimentales se rapprochant de l'une ou l'autre des courbes (3) ou (4). Ainsi dans le cas de la figure (3) on constate que les courbes expérimentales (trait plein) s'écartent trop des courbes de (3) (trait haché) et tendent à devenir des droites. Par contre dans le cas de la figure (4) les courbes expérimentales et théoriques sont pratiquement confondus. Le cas de la figure (4) est plus facile à réaliser que le cas de la figure (3) pour les systèmes Ce-H refroidi.

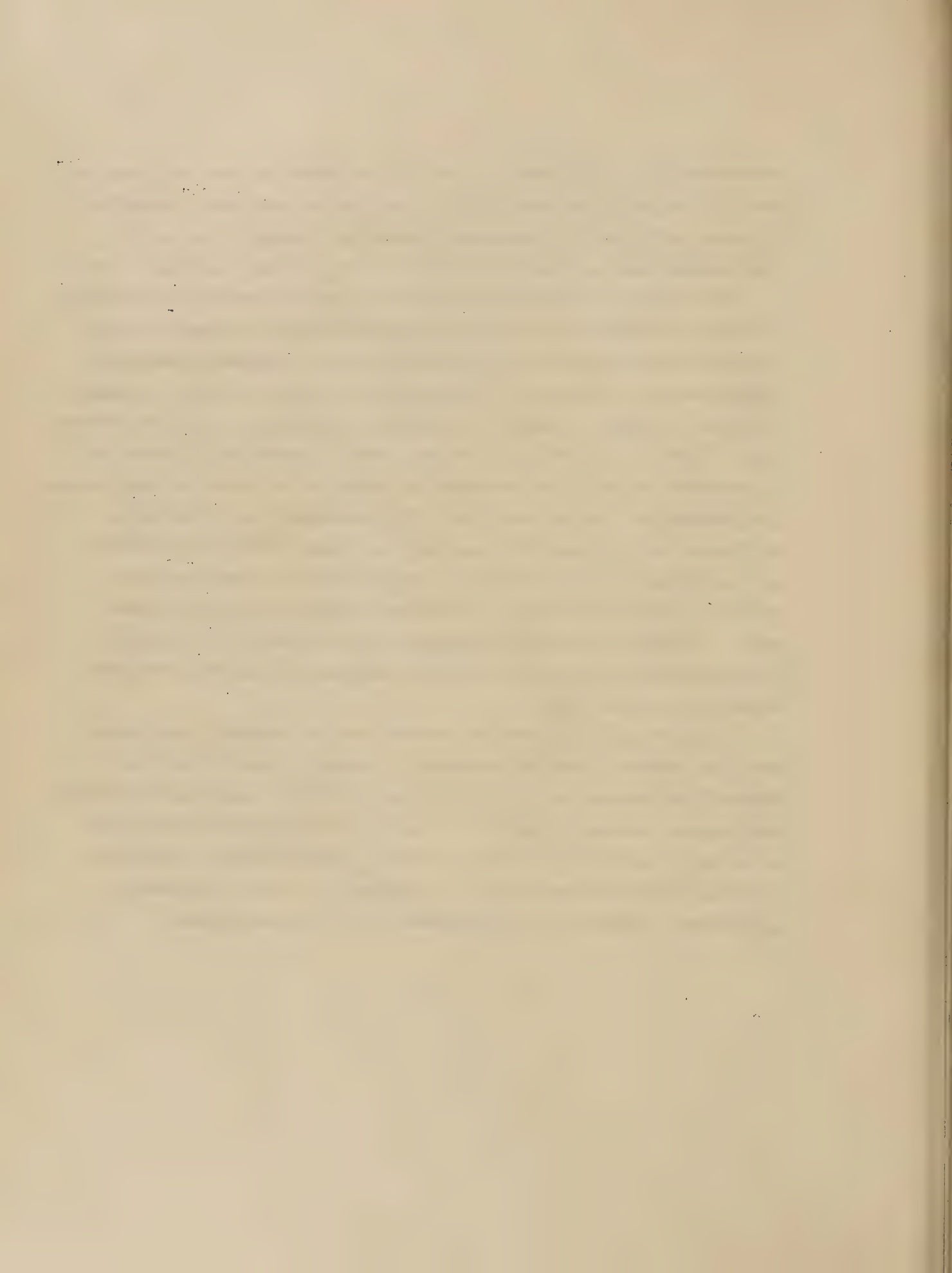
Comme pour le système Pr-H, l'écart dans le domaine des faibles teneurs en hydrogène pour les deux températures 400°C et 500°C (fig 4) peut-être attribué à la présence de la phase α . Pour 500°C, la correction est faite en prenant le terme additif du numérateur égal à 0.25; pour 400°C il faut admettre que le refroidissement à partir de 500°C conserve à l'échantillon quelques traces de la phase α (phénomène de trempe) qui rehaussent la courbe expérimentale dans ce domaine.

Signalons que pour les deux échantillons dont les résultats sont

représentés sur les figures (3) et (4) les mêmes valeurs de k sont prises (cf. tableau plus haut). Ce qui confirme le fait que l'anomalie n'a aucun effet sur le phénomène fondamental à savoir l'action de l'hydrogène dans le composé interstitiel MH_2 qui est représentée par α .

En conclusion, la différence dans la représentation des variations de R/R_0 en fonction de la teneur en hydrogène dans le domaine $M-MH_2$, s'explique correctement par la disposition des domaines élémentaires dihydrides dans la masse de l'échantillon. Le fait que pour le système Pr-H avec le métal présentant au départ la structure c.f.c., on obtient pour $f(R/R_0, c) = 0$ à $500^\circ C$ une droite donne à penser que la nature de la structure cristalline détermine la nature et la direction des défauts (en particulier des dislocations). Par conséquent, une répartition différente des régions affectées par les atomes d'hydrogène diffusés par ces défauts est à envisager en rapport avec la structure cristalline du métal. En outre, on comprend de même qu'un refroidissement d'échantillons mixtes peut agir sur la forme et la direction des dislocations et en créer, ce qui expliquerait les résultats concernant le système Ce-H.

A ce propos, l'observation directe sur des échantillons présentant des défauts visibles (coupures, fissures...) montre que les échantillons mixtes de Ce et de CeH_2 non refroidis comportaient surtout des coupures suivant la section et que les échantillons mixtes de Ce et de CeH_2 refroidi et de Pr et de PrH_2 comportaient le plus souvent des déchirures sur toute la longueur de la lame conformément aux fronts d'hydruration des schémas II et I respectivement.



B - CONCLUSIONS SUR LA RESISTIVITE DES SYSTEMES Ln-H (Ln=Ce, Pr et La, Sm, Gd).

La combinaison de l'hydrogène avec les métaux des terres rares (à l'exception de Eu et Yb) conduit à des structures interstitielles simples, sans changement important dans la disposition des atomes métalliques de l'élément des terres rares. La coordinence est toujours 12 avec l'arrangement c.f.c. ou h.c.

Pour les systèmes Ln-H, le composé interstitiel β est Ln H_2 où l'hydrogène occupe les sites les plus exigus avec quatre atomes métalliques voisins situés aux centres des huit cubes en lesquels on peut diviser la maille élémentaire (sites tétraédriques).

Les autres structures interstitielles sont les solutions solides α et γ pour la série (La, Ce, Pr, Nd)-H et α , γ , δ pour les autres systèmes Ln-H.

I - Composés interstitiels MH_2 .

Ils sont intermédiaires entre les alliages et les cristaux ioniques quelques propriétés les rapprochent des métaux, telle leur résistivité étudiée dans ce qui suit. Certains auteurs (59)(60) attribuent aux dihydrures des métaux des terres rares un caractère ionique qui les rapprocherait des composés ioniques (dureté).

La résistivité de ces composés peut-être examinée de deux points de vue différents : d'une part le comportement de R/R_0 dans la série des métaux des terres rares (pour ceux tout au moins que j'ai étudiés) et d'autre part la variation de résistivité de CeH_2 et Pr H_2 en fonction de la température.

1- Dépendance entre la résistance du dihydrure et la couche 4 f du lanthanide.

Les dihydrures sont meilleurs conducteurs que les métaux auxquels ils correspondent : R/R_0 est en effet inférieur à l'unité à toute température. Les variations de R/R_0 à 500°C avec le nombre d'électrons 4f de l'élément (voir tableau) montrent une certaine dépendance

entre la perte de résistance à l'hydruration et le moment magnétique. Ces remarques m'ont conduit à attribuer la diminution de la résistance électrique quand on passe du métal au dihydruure correspondant à un abaissement de la résistivité d'origine paramagnétique (I3).

R/R₀ des dihydrures de La, Ce, Pr, Sm, Gd à 500°C.

Métal	La	Ce	Pr	Sm	Gd
Nombre d'électrons 4f	0	1	2	5	7
R/R ₀	voisin de 1	.72	.63	.33	.43

Pour la température ambiante les valeurs de R/R₀ obtenues concernent seulement CeH₂ et Pr H₂; elles sont respectivement de 0.42 et 0.35. On constate que la chute de résistance est plus de la moitié de la résistance du métal.

Cette diminution de la résistance est importante et ne peut-être attribuée exclusivement à un changement dans le terme phonons qui est de cet ordre de grandeur. On ne connaît pas exactement les valeurs de $\rho_{\text{param.}}$ pour les métaux de la première série des terres rares, par contre celles des autres métaux a pu être déterminées expérimentalement. Pour le gadolinium $\rho_{\text{param.}} \approx 110 \mu\text{ohm cm}$; R/R₀ à 500°C pour Gd H₂ a été trouvée égale à 0.4. La résistivité métallique à 500°C de Gd est de 180 $\mu\text{ohm cm}$ environ. Ainsi la diminution de résistivité serait approximativement de 10 $\mu\text{ohm cm}$; valeur supérieure à ρ_{phonons} qui n'est que de 70 $\mu\text{ohm cm}$.

La valeur relativement faible de R/R₀ pour Sm H₂ (0.3 environ) peut-être rapprochée de l'anomalie magnétique qui est reliée au peuplement des premiers niveaux excités (I8).

Elle s'accorde avec l'hypothèse d'une perte presque totale de la résistivité due au désordre des spins.

Considérons maintenant le cas du lanthane. La valeur de R/R₀ voisine de l'unité, si elle se trouvait confirmée par des expériences sur échantillons massifs serait une preuve expérimentale du point de vue

exposé plus haut car la résistivité du métal n'admet pas de terme $\rho_{\text{param.}}$. La petite diminution de la résistance électrique peut-être attribuée à la dilatation du réseau.

2- Variations thermiques de la résistivité de Ce H_2 et Pr H_2 .

Les courbes de résistivité de Ce H_2 et Pr H_2 sont données sur la figure (30) avec celles des métaux Ce et Pr.

Plusieurs points apparaissent .

1- La valeur très faible de la résistivité de Pr H_2 à la température de l'azote liquide ($12 \mu \text{ ohm cm}$ pour Pr H_2 et $38 \mu \text{ ohm cm}$ pour le métal).

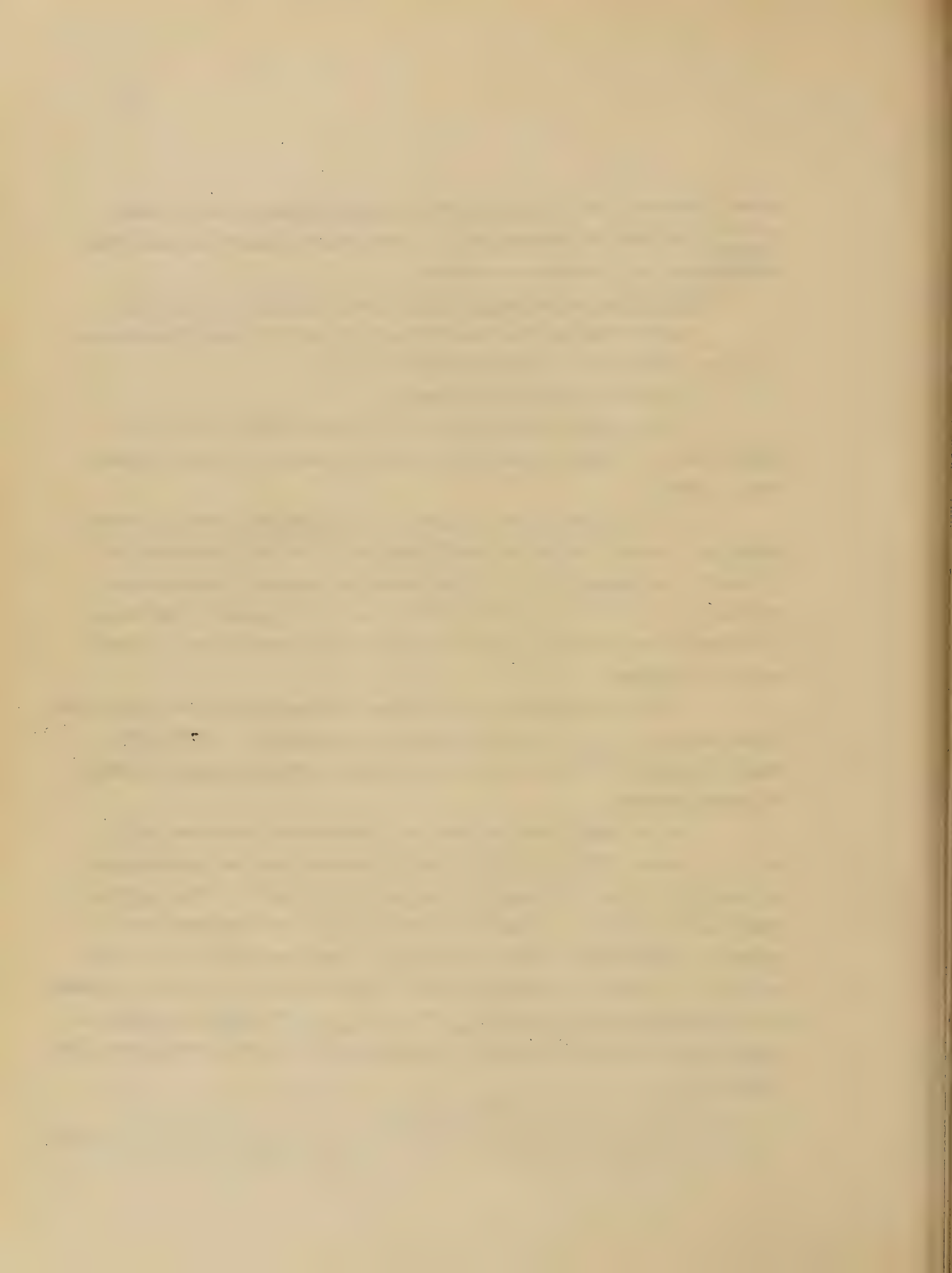
2- La linéarité de la courbe de résistivité entre la température de l'azote liquide et 200°C pour Ce H_2 et Pr H_2 . On sait que la courbe de résistivité de Pr présente une brusque diminution au dessous de -140°C . Cette particularité due à l'alignement des spins ioniques qui ne diffusent plus les électrons de conduction à disparu pour le dihydruure.

3- Le parallélisme des droites représentatives des variations thermiques de $\rho_{\text{Ce H}_2}$ dans le domaine de température ($-100^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}$,) Dans ce domaine la résistivité du métal varie essentiellement comme le terme phonons.

4- Le quasi parallélisme des variations thermiques de ρ_{Pr} et $\rho_{\text{Pr H}_2}$ entre -140°C et 200°C . La différence dans les pentes peut provenir de ce que l'arrangement des atomes Pr dans le métal est h.c tandis qu'il est c.f.c. dans le dihydruure. On a vu plus haut que la courbe de résistivité d'une variété h.c. à une pente plus forte que celle de la courbe de résistivité de la variété c.f.c. Il est à présumer que les portions des courbes $\rho_{\text{Pr}}(T)$ et $\rho_{\text{Pr H}_2}(T)$ dans le domaine de températures considéré seraient parallèles pour un même arrangement des atomes Pr.

Il ressort de ces observations que :

I°- Les atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques ne diffusent



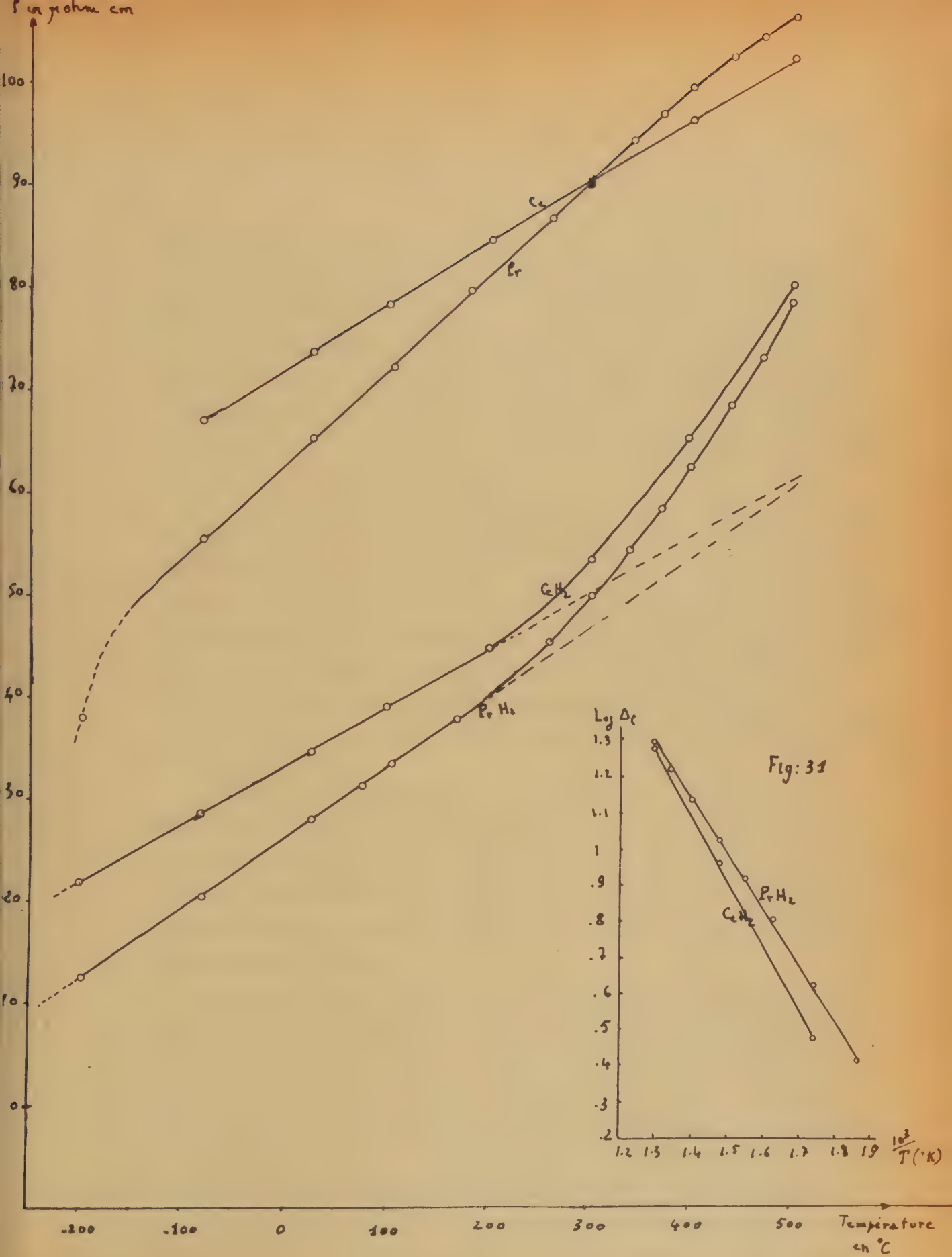


Fig: 30

pas les électrons de conduction.

2° - La structure électronique du métal se retrouve sans grande modification dans le dihydruure.

3° - L'abaissement de résistivité est due à l'élimination presque totale du terme paramagnétique. En effet dans un très grand domaine de température où n'interviennent pas des anomalies de résistivité, que ce soit pour le métal ou le dihydruure, la diminution due à l'action de l'hydrogène est constante.

Le paramagnétisme correspondant à la bande 4f est conservé dans les dihydruures et par conséquent aucune modification n'intervient dans la constitution de celle-ci (30)(17). La disparition du terme paramagnétique de résistivité qui implique la disparition du couplage d'échange entre les électrons 4f et les électrons de conduction doit donc être attribué à l'insertion des atomes d'hydrogènes dans les sites tétraédriques du réseau qu'accompagnent la dilatation du réseau et un nouveau type d'interaction mettant en jeu les atomes de l'hydrogène et ceux du métal.

A ces observations il y a lieu d'ajouter, l'absence du ferromagnétisme dans les composés intertitiels Gd C₂ et Gd D₂ et en particulier Gd H₂ signalée par Trombe (30). Pour les métaux des terres rares le ferromagnétisme est directement lié à la présence de l'interaction indirecte entre les ions à travers la bande de conduction suivant le modèle de Zener (39)(40).

En conclusion, l'étude de la résistance électrique des dihydruures des métaux des terres rares précise le caractère conducteur de ces composés que certains auteurs (7) ont considéré comme semi-métalliques tandis que d'autres auteurs (61)(10) en ont souligné le caractère métallique. Comme le terme paramagnétique de résistivité devient négligeable pour les dihydruures et que le terme phonons n'est pas modifié, nous sommes conduit à calculer ρ_{param} du métal en retranchant la résistivité du dihydruure de celle du métal dans un domaine de températures approprié, inférieur à 200°C et supérieur à



la température (T_c) à laquelle l'ordre des spins est constaté, cette méthode présente un intérêt particulier pour les métaux de la première série pour lesquels la détermination expérimentale de ρ_{param} est difficile. Ainsi on obtient ^{pour} Ce et Pr respectivement 30 et 35 μ ohm cm.

3- Lacunes dans le réseau dihydrure.

Le défaut dans la composition stoechiométrique des dihydrides au dessus de 300°C observé dans les isothermes pressions-compositions montre qu'il y a une dissociation du dihydrure; cette dissociation d'origine thermique conduit à la présence de sites tétraédriques non occupés. D'autre part, au delà de 200°C, les courbes de résistivité de Ce H₂ et de Pr H₂ en fonction de la température s'écartent de la représentation linéaire. Cet écart est fonction de la température; il doit-être attribué à la diffusion des électrons de conduction par des défauts dans le réseau dihydrure.

La résistivité totale du dihydrure peut se mettre sous la forme :

$$\rho = \rho_{\text{résid.}} + \rho_{\text{phon}} + A e^{-\frac{E_{\text{lac}}}{kT}}$$

$\rho_{\text{résid.}}$ est supposé constant; ρ_{phon} varie linéairement avec T. Le terme exponentiel ρ_{exp} est celui attribué aux défauts. La représentation de $\log \rho_{\text{exp}} = \log \left[A e^{-\frac{E_{\text{lac}}}{kT}} \right]$ en fonction de $1/T$ est bien une droite comme le montre la figure (31). L'énergie de formation d'une lacune donnée par la pente de $\log \rho_{\text{exp}}$ est de 0.35 et 0.30 ev respectivement pour CeH₂ et Pr H₂.

La nature des lacunes n'est pas aisée à déterminer. Les indications ci-dessous nous incitent à attribuer le mécanisme de dissociation des dihydrides à la formation de défauts Schottky métalliques et non à des lacunes d'hydrogène envisagées par Goon (62) pour l'hydrure de lanthane dans le domaine de composition supérieure à La H₂.

1°- Les valeurs assez élevées des énergies de formation observées dans cette étude pour une lacune sont de l'ordre des énergies de défauts Schottky dans les métaux alcalins (63); les valeurs obtenues par Goon (62) sur l'hydrure de lanthane sont beaucoup plus faibles (0.1 ev).



2° - Rees (64) et Libowitz (65) admettent la présence de défauts Schottky pour expliquer la non stoechiométrie des hydrures de zirconium et d'uranium aux températures élevées; ils admettent que les interstices du réseau au voisinage d'une lacune métallique ne sont pas susceptibles d'être occupés par l'hydrogène.

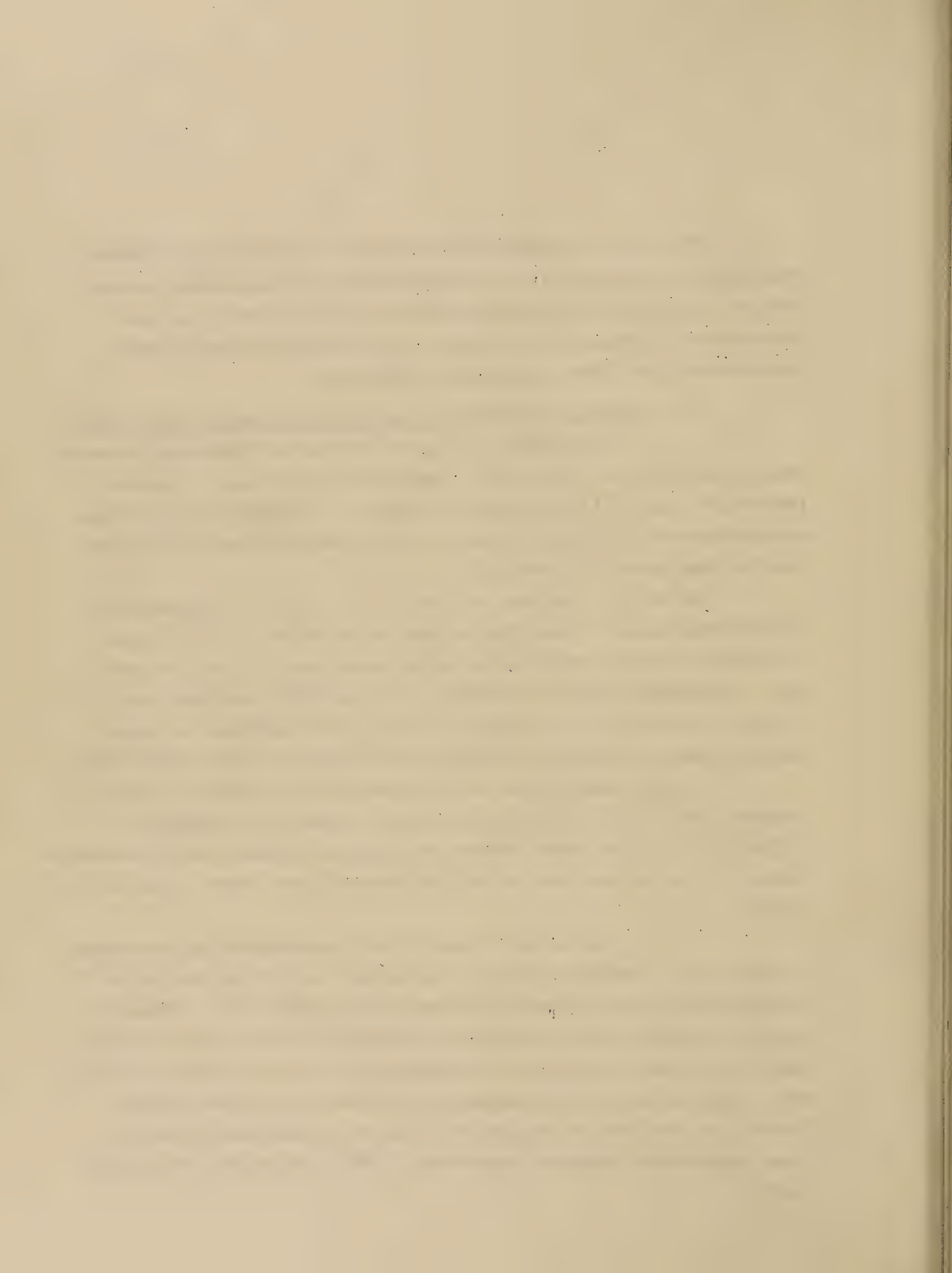
II - Action de l'hydrogène dans les solutions solides α et γ

1 - Une similitude entre l'action de l'hydrogène dissous dans le métal (α) et l'action de l'hydrogène dissous dans le composé interstitiel CeH_2 (γ) se dégage de l'étude de la résistance électrique du système Ce-H : R/R_0 est du même ordre de grandeur dans les deux cas pour la même quantité d'hydrogène.

En effet le maximum de R/R_0 à 0.06 at.H/at.Ce représentant l'action des atomes d'hydrogène en phase α est voisin de 1.20 ; pour 1 at.H/at.Ce on peut admettre une valeur supérieure à 4. On a vu que pour l'hydrogène en site octaédrique le rapport R/R_0 peut être évalué à 5 pour 1 at.H/at.Ce (il s'agit de l'action de l'hydrogène en phase γ seulement dans le domaine de composition inférieure à 2.25 at.H/at.Ce).

On peut admettre que pour la phase α et la phase γ , en se limitant pour cette dernière au domaine de composition inférieure à 2.25 at.H/at.Ce, les atomes d'hydrogène dissous diffusent les électrons de conduction, de la même manière que les atomes d'azote dans le cas des nitrures.

2 - La courbe (figure 2 bis) représentant les variations de R/R_0 pour le système Ce-H montre qu'au delà de 2.25 at.H/at.Ce la résistance électrique augmente fortement. L'hypothèse de la présence de lacunes d'hydrogène déjà avancée par Goon (62) pour expliquer le comportement du paramètre cristallin des hydrures de lanthane conduit à relier cette augmentation de la résistance à la présence de telles lacunes. D'après les résultats de cet auteur, celle-ci se manifeste à partir d'une composition légèrement supérieure (2,28) à celle que j'ai trouvée (2.25).



Il y a lieu de souligner que l'étude de la conductibilité électrique faite par Stalinski a montré que les hydrures de lanthane de compositions égales ou supérieures à 2.72 at.H/at.Ce et les hydrures de cérium de compositions égales ou supérieures à 2.56 at.H/at.Ce deviennent semi-conducteurs (20 (21). L'étude que j'ai effectuée montre que les hydrures de cérium de compositions supérieures à 2.25 at.H/at.Ce peuvent être considérés comme présentant déjà un caractère semi-conducteur (chapitre III -A-II-4: figures 3 bis et 4 bis). Alors que Stalinski s'est limité au domaine de température inférieur à 25° C, dans le domaine où j'ai effectué mes observations l'hydrure de cérium n'est semi-conducteur au-dessous de la température ambiante que pour une composition supérieure à 2.5 at.H/at.Ce. Notons d'autre part que Stalinski a utilisé des échantillons pulvérulents ; de ce fait ses résultats sont peu précis surtout ceux concernant le domaine de compositions inférieures à 2.56 at.H/at.Ce.

Comme dans le domaine des compositions inférieures à 2.25 at.H/at.Ce, les hydrures de cérium sont des conducteurs normaux, le caractère de semi-conductibilité observé pour les compositions supérieures à 2.25 at.H/at.Ce apparaît comme une conséquence de la présence de lacunes d'hydrogène.

Cette observation est fondamentale car elle montre que les hydrures lanthanidiques à teneur élevée en hydrogène sont des semi-conducteurs par défauts, et qu'il y a lieu de leur attribuer de ce fait un caractère ionique assez marqué. A l'inverse, pour les hydrures de composition inférieure à 2 at.H/at.Ce leur caractère métallique se trouve confirmé par le fait qu'ils ne présentent aucune particularité de cette nature. La connaissance détaillée des schémas électroniques correspondant à ces différents types d'hydrure exigera la mise en oeuvre de plusieurs autres méthodes d'investigation. Il y a lieu, en tout cas de souligner la diversité des phénomènes mis en évidence grâce à une méthode relativement simple dans son principe.

D'un point de vue plus général, il apparait que le caractère coopératif de l'association lanthanide-hydrogène est nettement démontré par les résultats obtenus, en même temps que se trouve précisé dans une large mesure la nature des liaisons pour les différents types d'hydrure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - C. MATIGNON, C.R., 131 (1900) 891.
- (2) - W. MUTHMANN et K. KRAFT, Ann., 325 (1902) 261.
- (3) - W. MUTHMANN et H. BECK, Ann. 331 (1904) 58.
- (4) - F.W. DAFERT et R. MIKLAUZ, Monats. 33 (1912) 912.
- (5) - A. SIEVERTS et G. MULLER-GOLDEGG ; Z. anorg. Chem. , 131 (1923) 65.
- (6) - A. SIEVERTS et E. ROELL ; Z. anorg. Chem. , 146 (1925) 149.
- (7) - A. SIEVERTS et A. GOTHA ; Z. anorg. chem., 172 (1928) 1.
- (8) - A. ROSSI ; Nature, 133 (1934) 174.
- (9) - R. VIALARD ; Thèse, Paris 1945 ; Ann. Chim. Paris, 5 (1945) 20.
- (10) - R.N.R. MULFORD et C.E. HOLLEY, J. Phys. Chem., 59 (1955) 1222.
- (11) - C.E. HOLLEY, R.N.R. MULFORD, F.H. ELLINGER, W.C. KOEHLER et
W.H. ZACHARIASEN, J. Phys. Chem., 59 (1955) 1226.
- (12) - B. DREYFUS-ALAIN, Thèse, Paris 1954; Ann. Phys., 12 10 (1955) 305.
- (13) - J.N. DAOU, C.R., 247 (1958) 1955.
- (14) - J.N. DAOU, C.R., 250 (1960) 3165.
- (15) - J.N. DAOU, C.R., 252 (1961) 3791.
- (16) - J.N. DAOU, C.R., 250 (1960) 3635.
- (17) - H.J. ALBANY, C.R. 247 (1958) 2343.
- (18) - H.J. ALBANY, Thèse, Paris 1960.
- (19) - B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., III, 5 (1957) 997.
- (20) - B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., III, 5 (1957) 1001.
- (21) - B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., 7 (1959) 269.
- (22) - V.I. MIKHEEVA et M.E. KOST, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 115
(1957) 100.
- (23) - G.E. STURDY et R.N. MULFORD, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 1083.
- (24) - R.N.R. MULFORD, AECU-3813.
- (25) - R. VIALARD, Reactivity of Solids, J.H. DE BOER, Elsevier Publishing
Co., Amsterdam, 1961.

- (26) - B. DREYFUS-ALAIN et R. VIALARD, C.R., 237 (1953) 506.
- (27) - C. AYPHASSORHO, C.R., 244 (1957) 1766.
- (28) - B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., 3 (1955) 613.
- (29) - R. STRECK et K. DIALER, Z. Anorg. allg. Chem. *dtsh.*, 366 (1960) 141.
- (30) - F. TROMBE, C.R., 219 (1944) 182.
- (31) - V.I. MIKHEEVA, M.E. KOST, Zhur Neorg. Khim S.S.S.R., 3 (1958) 260.
- (32) - W. MUTHMANN et K. KRAFT, Liebigs Ann., 325 (1902) 274.
- (33) - W. MUTHMANN et K. BECK, Liebigs Ann., 331 (1904) 58.
- (34) - A. IANDELLI et E. BOTTI, Atti Acad. Lincei., 25 (1937) 129.
- (35) - R.A. YOUNG et W.T. ZIEGLER, J. Ann. Chem. Soc., 74 (1952) 5251.
- (36) - TAMMANN et KOSTER, Z. anorg. Chem., 123 (1922) 196.
- (37) - H.A. EICK, N.C. BAENZIGER et L. EYRING, J. Ann. Chem. Soc., 78 (1956) 5987.
- (38) - G.J. KEVANE, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING, Phys. Rev., 91 (1953) 1372.
- (39) - C. ZENER, Phys. Rev., 81 (1951) 440.
- (40) - T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys., 16 (1956) 45.
- (41) - P. G. DE GENNES, C.R., 247 (1958) 1836.
- (42) - T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys., 16 (1956) 58.
- (43) - P.G. DE GENNES et J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids, 4 (1958) 71.
- (44) - J. SEIDEN, C.R., 252 (1961) 1922.
- (45) - G.S. ANDERSON et S. LEGVOLD, Phys. Rev. Letters, 1 (1958) 322.
- (46) - R.V. COLVIN, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING, Phys. Rev., 120 (1960) 741.
- (47) - R. BROUT et H. SUHL, Phys. Rev. Letters, 2 (1952) 387.
- (48) - S.H. LIU, Phys. Rev., 121 (1961) 451.
- (49) - K. DIALER et W. ROTHE, Die Natur., 42 (1955) 44.
- (50) - W. KLEMM et H. BOMMER, Z. Anorg. Chem., 231 (1937) 138.
- (51) - F. TROMBE et M. FOEX, Ann. Chim., 19 (1944) 417 ; M. FOEX, C.R., 219 (1944) 117.

- (52) - N.R. JAMES, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING, Phys. Rev., 88 (1952) 1092.
- (53) - F. TROMBE, C.R., 198 (1934) 1591.
- (54) - F. TROMBE et M. FOEX, C.R., 217 (1943) 501.
- (55) - A.F. SCHUCH et J.H. STURDIVANT, J. Chem. Phys. 18 (1950) 145.
- (56) - F.H. SPEDDING, A.H. DAANE, K.W. HERRMANN, J. of Metals 9 (1957) 895.
- (57) - F.M. JAEGER, J.A. BOTTENA et E. ROSENBOHM, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 39 (1936) 912.
- (58) - J. LORIER, C.R., 226 (1948) 1018 ; Thèse Paris, 1952.
- (59) - K. DIALER, Monatsch., 79 (1948) 311.
- (60) - G.G. LIBOWITZ et T.R.P., GIBB. Jr. , J. Phys. Chem., 60 (1956) 510.
- (61) - G. HAGG, Z. Physik. Chem. Leipzig (B), 11 (1930) 433 ; 12 (1931) 33.
- (62) - E. GOON, J. Phys. Chem., 63 (1959) 2018.
- (63) - D.K.C. MAC. DONALD, J. Chem. Phys., 21 (1953) 2097.
- (64) - A.L.G. REES, Trans. Faraday Soc., 50 (1954) 335.
- (65) - G.G. LIBOWITZ, J. Chem. Phys., 27 (1957) 514.

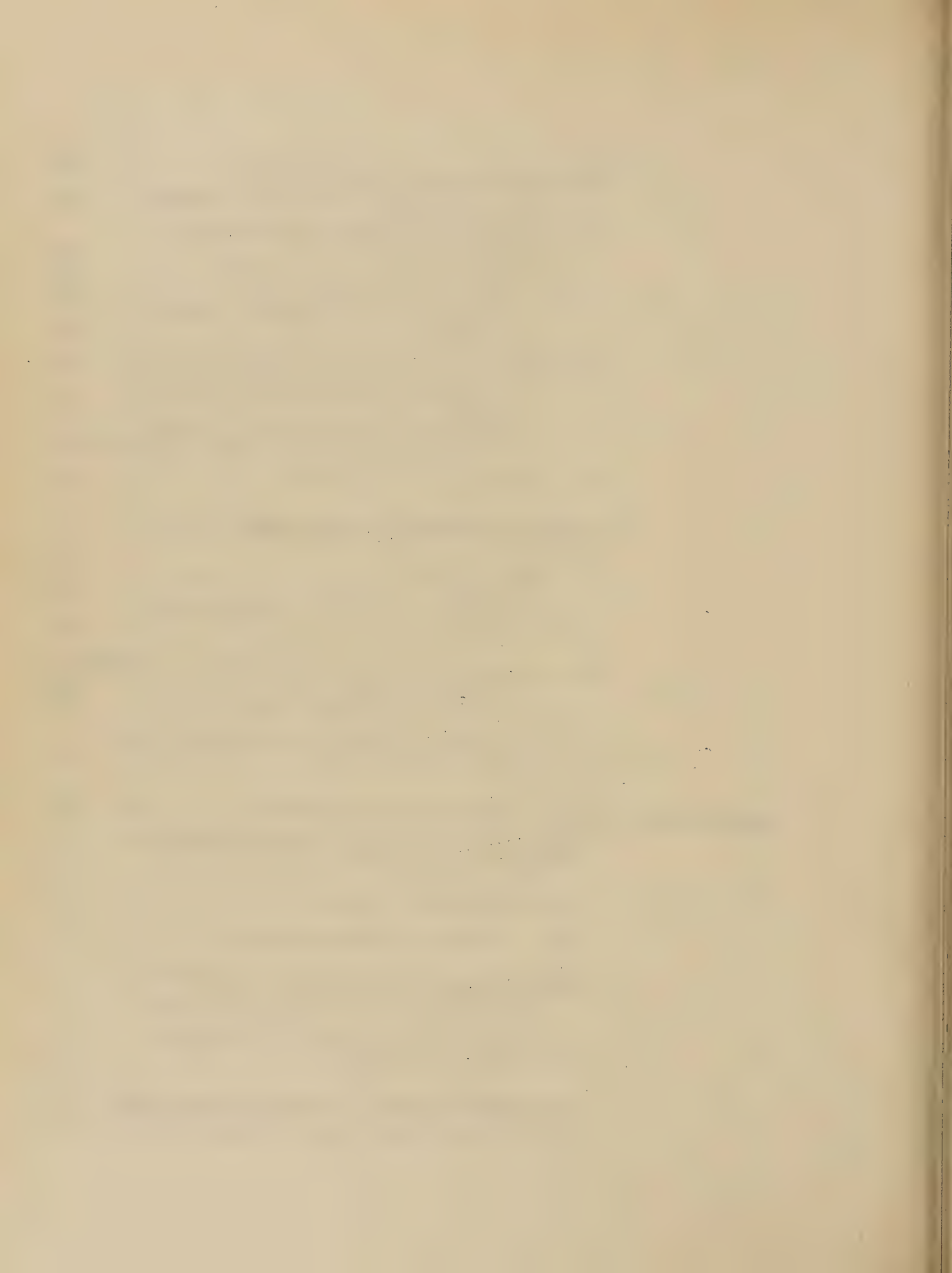
Je tiens à remercier la Société de Produits Chimiques des Terres Rares qui a bien voulu sélectionner, en vue de ces recherches, des échantillons particulièrement purs (99.8 %). J'ai utilisé également du cérium pour usages spectrographiques fourni par Johnson, Matthey et Co.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION -	1
<u>CHAPITRE I</u> - GENERALITES SUR QUELQUES STRUCTURES INTERSTITIELLES DES LANTHANIDES ET SUR LES METAUX DES TERRES RARES.	2
A - <u>Hydrures lanthanidiques.</u>	
1 - Historique	2
2 - Données et conclusions générales sur les systèmes Ln-H.....	4
B - <u>Nitrures lanthanidiques</u>	7
C - <u>Métaux de terre rare.</u>	8
1 - Structure électronique des éléments de terre rare....	8
2 - Résistivité des métaux de terre rare.....	9
<u>CHAPITRE II</u> - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE.	17
A - <u>Porte-échantillon.</u>	18
B - <u>Enceinte de réaction et appareils de mesure.</u>	19
C - <u>Variables utilisées-erreurs.</u> ..	20
D - <u>Préparation des échantillons métalliques-déga-</u> <u>zage-recuit.</u> ..	21
E - <u>Discussion - Réserves et limites d'expérience:</u>	24
F - <u>Choix de la température d'absorption.</u>	26
<u>CHAPITRE III</u> - EXPOSE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SYSTEMES Ln-H.	28
A - <u>Résultats concernant le système Ce-H.</u>	28
I - Variations de R/Ro à 500°C en fonction de la teneur en hydrogène.	30
II - Variations de R/Ro en fonction du taux d'hydrogène pour différentes températures.	34
III - Cinétique de l'hydruration à 500° C.	42
1-Début d'absorption	43
2-Formation de la phase β	45
3-Formation temporaire de la phase δ ..	47

B - Résultats concernant le système Pr-H.	50
I - Recuit et résistance électrique du métal..	51
II - Résistance électrique des hydrures de praséodyme à 500° C.	52
1 - Cas du métal recuit à 200° C.	52
2 - Cas du métal recuit à 500° C.	53
3 - Comparaison des isothermes $f(R/R_o, C) =$ 0 à 500° C.	55
III - Variations thermiques de R/R _o	56
1 - Isothermes pour différentes tempéra- tures..	56
2 - Variations thermiques de la résisti- vité du dihydruure entre 500°C et -198°C	57
IV - Cinétique de l'hydruration.....	58
C - Etude des systèmes La-H, Sm-H, Gd-H (métal en poudre).....	60
I - Mode opératoire.	60
1 - Dégazage et recuit.	60
2 - Observations sur la cinétique de l'hy- druration.....	61
II - Résistance électrique des hydrures de lanthane	62
1 - Domaine La-LaH _{1.9}	62
2 - Domaine supérieur à LaH _{1.9}	62
III - Résistance électrique des hydrures de Sm et des hydrures de Gd.....	63
 CHAPITRE IV - NITRURES DE CERIUM ET DE PRASEODYME. ...	64
A - Mode opératoire et cinétique de la réaction..	64
I - Mode opératoire.....	64
II - Formation du nitrure.....	64
III - Evolution du système MH ₂ -N.....	65
B - Résultats concernant le nitrure de cérium....	67
I - R/R _o en fonction de la teneur en azote...	67
II - Variations thermiques de la résistance électrique de CeN.	68
C - Résultats concernant le nitrure de praséodyme.	68
I - Variation de R/R _o avec la teneur en azote.	68



II - Variations thermiques de la résistance de PrN	68
D - <u>Comparaison des deux nitrures étudiés-Discussion.</u>	68
<u>CHAPITRE V - CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DES SYSTÈMES Ln-H.</u>	72
A - <u>Anomalie de courbure.</u>	72
I - Conditions de manifestation de l'anomalie....	72
II - Observations directes.....	73
III - Étude de l'anomalie de courbure.....	74
IV - Discussion.	76
B - <u>Conclusions sur la résistivité des systèmes Ln-H</u> (Ln = Ce, Pr et La, Sm, Gd).....	79
I - Composés interstitiels MH ₂	79
1 - Dépendance entre la résistance du dihydru- re et la couche 4f du lanthanide.....	79
2 - Variations thermiques de la résistivité de CeH ₂ et PrH ₂	81
3 - Lacunes dans le réseau dihydru- re.....	83
II - Action de l'hydrogène dans les solutions solides α et β	84
BIBLIOGRAPHIE	87



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**"LA CLASSIFICATION DES TRANSURANIENS DANS SES
RELATIONS AVEC L'ÉTUDE DE CES ÉLÉMENTS A L'ÉTAT SOLIDE"**

Vu et approuvé

Paris, le 30 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"LA CLASSIFICATION DES TRANSURANIENS DANS SES
RELATIONS AVEC L'ÉTUDE DE CES ÉLÉMENTS À L'ÉTAT SOLIDE"

Présenté et soutenu
Par le Docteur en Sciences
Monsieur ZAMANSKY

Présenté et soutenu
Par le Docteur en Sciences
Monsieur ROCHÉ

